E 1446
R
KAT
1140

REVISTA DE CHIMIE

REFERALVA

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
ОБМЕН - СЕРВЕ
ВЕЛИКАЯ РУМЫНИЯ
РАЦЫЯ - СМЕНА

SUMAR

*** Să dăm viaţă hotărîrilor plenarei Comitetului Central al P.M.R. din 26-28 noiembrie 1958 1
T. Volintiru, Însuşirile tipurilor de negru de fum indigene în amestecurile de cauciuc şi folosirea lor în industria de anvelope 3
A. Kalman, A. Lazăr, I. Hanke, A. Pop şi R. Vicol, Contribuţii la studiul fabricării sodei calcinate prin procedeul amoniacal 8
N. Voiculeţ, Hidrocarburi policiclice cancerigene 11
E. Ionescu şi A. Wohl, Fabricarea termofosfaţilor magnezieni 17
M. Hăngănuţ şi A. Rosenberg, Alimentarea arcului electric pentru cracarea gazului metan în curent alternativ 23
A. S. Banciu, În legătură cu istoria telurului 28
LABORATOR 30
NOTE 45
CRONICA 47
DOCUMENTARE 51
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 56
INDICI TEHNICO-ECONOMICI 58

1

ianuarie 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

СОДЕРЖАНИЕ

Выпомшить решения пленума ЦК РРП ОТ 26-28 ноября 1958 г. 1
Т. Волинтиру, Свойства типов местной сажи в смесях резины и их использование в производстве автомобильных покрышек 3
А. Калман, А. Лазар, И. Ганке, А. Поп и Р. Викол, К вопросу изучения производства соды аммиалным способом 8
Н. Войкулец, Полициклические углеводороды вызывающие рак 11
И. Ионеску и А. Воль, Производство магниевых термофосфатов 17
М. Хэнгануц, и А. Розенберг, Крекинг метана в электрической дуге переменного тока 23
А. С. Банчу, Изистории теллура 28
ЛАБОРАТОРИЯ 30
ЗАМЕТКИ 45
ДОКУМЕНТАЦИЯ 47

INHALTSVERZEICHNIS

Die Beschlüsse der Plenaritszung des Zentralkommitées der Rumänischen Arbeiterpartei vom 26 – 28 November 1958 1
Th. Volintiru. Eigenschaften der inländischen Russtypen in Kautschukgemischen und deren Anwendung in der Reifenindustrie 3
A. Kalman, A. Lazăr, I. Hanke, A. Pop und R. Vicol, Beiträge zum Studium der Ammoniak–Sodaerzeugung 8
N. Voiculeț, Polycyklische krebserregende Kohlenwasserstoffe 11
E. Ionescu und A. Wohl, Herstellung von Magnesium-Thermophosphaten 17
M. Hăngănuț und A. Rosenberg Methanspaltung im Wechselstromlichtbogen 23
A. S. Banciu, Aus der Geschichte des Tellurs 28
LABORATORIUM 30
NOTEN 45
CHRONIK 47
DOKUMENTIERUNG 51

SOMMAIRE

Les décisions de la séance plénaire du Comité Central du Parti Ouvrier Roumain du 26–28 novembre 1958 . . 1
Th. Volintiru, Propriétés des types indigènes de noir de fumée dans les mélanges de caoutchouc et leurs utilisation dans l'industrie des enveloppes 3
A. Kalman, A. Lazăr, I. Hanke, A. Pop et R. Vicol. Contributions à l'étude de la fabrication de la soude ammoniacale 8
N. Voiculeț, Hydrocarbures polycycliques cancérigènes 11
E. Ionescu et A. Wohl, La fabrication des thermophosphates magnésiens 17
M. Hăngănuț et A. Rosenberg, Le craquage du gas méthane en arc électrique de courant alternatif 23
A. S. Banciu, Sur l'histoire du tellure 28
LABORATOIRE 30
NOTES 45
CHRONIQUE 47
DOCUMENTATION 51

CONTENTS

The decisions of the plenary session of the Central Commitee of the Roumanian Labour Party on the 26–28 november 1958 1
Th. Volintiru. Properties of indigenous carbon back types in rubber mixtures and their utilisation in the tire industry 3
A. Kalman, A. Lazăr, I. Hanke, A. Pop and R. Vicol, Contributions to the study on manufacturing of soda ash by the ammoniacal process 8
N. Voiculeț. Polycyclic cancerigenous hydrocarbons 11
E. Ionescu and A. Wohl, Obtention of magnesial thermophosphates 17
M. Hăngănuț and A. Rosenberg, Methan cracking in alternative current electric arc 23
A. S. Banciu, On the history of tellurium 28
LABORATORY 30
NOTES 45
CHRONICAL 47
DOCUMENTATION 51

E 1446

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Волинтиру: **Свойства типов сажи отечественного производства в резиновых смесях и их использование в производстве покрышек.**

Изучается эффект упрочнения смесей на основе из натурального каучука и синтетических каучуков типа СКБ и СКБ-30, при применении типов румынской сажи, причем указываются результаты лабораторных испытаний. Рекомендуются определенные соотношения сажи и каучука в смесях, предзначенных для производства автомобильных покрышек.

Д.К. 661.666.4: 678-4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

А. Калман, А. Лазар, И. Ханке, А. Поп и Р. Викол: **К вопросу изучения производства соды аммиакальным способом.**

На промышленной установке изучено в различных фазах процесса появление железа в соде. Отмечается решающее значение ведения технологического процесса производства соды в условидх предупреждения подсоса воздуха в различные газовые цепи и вносятся предожения по количественному снижению окиси железа в соде.

Д.К. 661.321.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

Н. Войкулец: **Полициклические вещества, ведущие к образованию рака.**

Автор описывает ряд замещенных и незамещенных ароматических полициклических углеводородов, ведущих к образованию рака, соотношение между их электронной структурой и вызывающим рак эффектом, а также приводит ряд биологических соображений о механизме возникновения рака под влиянием этих веществ.

Д.К. 547.68: 618.771.7

Revista de Chimie X, (1959). nr. 1 (ianuarie).

Э. Ионеску и А. Воль: **Производство магниевых термофосфатов.**

В лабораторных условиях изучены различные смеси кольского апатитового концентрата, серпентина, песка и пиритных огарков, причем уточнена оптимальна рецептура конверсии общей P_2O_5 в ассимилируемую P_2O_5. При проверке на промышленной установке получены продукты с 17—18% содержанием асимилируемой P_2O_5 и 12% MgO.

Д.К. 631.859.42: 661.632.722

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

М. Хангануци А. Розенберг: **Крекинг метана в электрической дуге переменного тока.**

В статье указываются теоретические основы способа, а также экспериментальные данные, полученные до настоящего времени в условиях опвыной установки.

Д.К. 547.221: 66.092.193

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

В. Пшемецкий и Р. Иорданеску: **Физико-химические методы определения фенола в безводной комплексной смеси.**

Для количественного определения фенолла в смеси ароматических углеводородов, спиртов, карбонильных производных, перекисей и гидроокисей использованы два способа: а) колориметрический и б) кондуктометоический, основанный на определении фенола в виде фенолата натрия в безводной среде, используя в качестве реакционной среды изопропиловый спирт. Колориметрический метод основан определении фенола как индофенола видоизмененным методом Джиббса, используя в качестве реагента 2,6-дибром-4-аминофенолстанат.

Д.К. 547.562.1: 545.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

Г. Балашеску: **Скоростной метод полярографического определния Pb как примеси в сплаве Cd—Sn.**

Описывается скоростной метод полярографического определения свинца в сплаве Cd-Sn. Предлагаемый метод упрощает ряд аналитических операций, благодаря определению Pb при наличии Cd в цитратной среде и дает кадмий в том же возможностъ определить растворе.

ДК.546.81 :545.33 :669.735.63

Revista de Chimie X, (1959) nr. 1 (ianuarie)

М. Илисей, М. Джорджеску, Е. Константинеску и М. Мушои: **Определение нафтеновых и ароматических компонентов во фракции 60—85°С восьми румынских бензинов.**

В Институте Петрохим проведено ан алитическое исследование содержания нафтенов и ароматики в пределах от 60 — 85° С в восьми румынских бензинах.

ДК. 543.862 :665.521.

Revista de Chimie X, (1958) nr. 1 (ianuarie)

INHALTSVERZEICHNIS

Th. Volintiru: **Eigenschaften der inländischen Russtypen in Kautschukgemischen und deren Anwendung in der Reifenindustrie.**

Es wird der Verstärkungseffekt der Gemische von natürlichen und synthetischen Kautschuk vom Typ SKB und SKS-30 unter Anwendung von rumänischen Russtypen untersucht und Ergebnisse der Laborversuche angegeben. Es werden bestimmte Mischverhältnisse zwischen Russ und Kautschuk in Gemischen für die Herstellung von Transportbändern und Karkassen für die Reifenindustrie vorgeschlagen.

D.K. 661.666.4:678.4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

A. Kalman, A. Lazăr, I. Hanke, A. Pop und R. Vicol: **Beiträge zum Studium der Ammoniak-Sodaerzeugung.**

DieVerfasser untersuchten in einer grosstechnischen Anlage den Eisengehalt in den verschiedenen Phasen der Sodafabrikation. Es wird auf die grosse Bedeutung des Ausschlusses von Falschluft in den verschiedenen Gaskreisläufen hingewiesen und es werden Vorschläge für die Verminderung der Eisenoxydmengen in der Soda gemacht.

D.K. 661.321.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

N. Voiculeţ: **Polycyklische krebserregende Kohlenwasserstoffe.**

Der Verfasser beschreibt eine Reihe von aromatischen substituierten und nichtsubstituierten polycyklischen Kohlenwasserstoffen, mit krebserregender Wirkung, die Beziehung zwischen deren elektronischer Struktur und der krebserregenden Wirkung, sowie einige biologische Erwägungen über den Mechanismus der Krebserkrankung unter Einwirkung dieser Substanzen.

D.K. 547.68:615.771.7

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

E. Ionescu und A. Wohl: **Herstellung von Magnesium-Thermophosphaten,**

Es wurden im Laboratorium verschiedene Gemische von Kola-Apatitkonzentraten, Serpentin, Sand und Pyritasche untersucht und die optimale Rezeptur für eine gute Konversion des gesamt-P_2O_5 in assimilierbares P_2O_5 angegeben.

Die Versuche in einer grosstechnischen Anlage ergaben Produkte mit einem Gehalt von 17—18% assimilierbares P_2O_5 und 12% MgO.

D.K. 631.859.42:661.632.722

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

M. Hăngănuţ und A. Rosenberg: **Methanspaltung im elektrischen Wechselstromlichtbogen.**

Es werden die theoretischen Grundlagen des Verfahrens, sowie die in der Versuchsanlage erhaltenen Ergebnisse angeführt.

D.K. 547.211:66.092.193

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

V. Pşemeţchi und R. Iordănescu: **Physikalisch-chemische Bestimmung von Phenol in einem komplexen wasserfreien Gemisch.**

Zwecks quantitativer Bestimmung von Phenol in einem Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Carbonylverbindungen, Peroxyden und Hydroxiden, wurden zwei Methoden angewandt: *a*) die kolorimetrische Methode, welche Phenol als Indophenol durch die modifizierte Methode von Gibbs mit 2,6-Dibrom-4-aminophenolstanat bestimmt und *b*) die konduktometrische Methode, welche Phenol als Natriumphenolat in wasserfreiem Medium in Gegenwart von Isopropylalkohol bestimmt.

D.K. 547.562.1:545.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

Gh. Bălăşescu: **Eine Methode für die polarographische Schnellbestimmung von Bleiverunreinigungen in Cd—Sn-Legierungen.**

Es wird eine Schnellbestimmungsmethode für Blei in Cd—Sn-Legierungen beschrieben. Die vorgeschlagene Methode vereinfacht eine Reihe von analytischen Arbeitsvorgängen durch die Bestimmung von Pb in Gegenwart von Cd in citronensauren Lösungen und ermöglicht die Bestimmung von Cadmium in derselben polarographierten Lösung.

D.K. 546.81:454.33:669.735.63

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

M. Ilisei, M. Georgescu, E. Constantinescu und M. Muşoiu: **Bestimmung der Naphten — und aromatischen Komponenten in der 60—85°C — Fraktion von acht rumänischen Benzinen.**

Im Forschungsinstitut für Petrochemie wurde ein analytisches Studium zwecks Bestimmung des Gehalts an naphtenischen und aromatischen Komponenten der 60—85°C — Fraktion in acht rumänischen ausgewählten Benzinen ausgearbeitet.

D.K. 543.862:665.521.2

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

SOMMAIRE

Th. Volintiru: **Propriétés des types indigènes de noir de fumée dans les mixtures de caoutchouc et leurs utilisation dans l'industrie des enveloppes.**

On a étudié les effets de renforcement des mélanges à base de caoutchouc naturel et artificiel type SKB et SKS-30, en utilisant les types roumains de noir de fumée, indiquant en même temps les résultats obtenus dans le laboratoire. On recommande aussi quelques rapports d'association du noir de fumée au caoutchouc dans les mélanges pour bandes transporteuses et carcasses destinées à l'industrie des enveloppes.

C.D. 661.666.4 : 678.4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

A. Kalman, A. Lazăr, I. Hanke, A. Pop et R. Vicol: **Contributions à l'étude de la fabrication de la soude ammoniacale.**

On a étudié dans une installation industrielle l'apparition du fer dans la soude, dans les diverses phases du procès.

Il est important de conduire le procès technologique de la manière d'éviter l'accès de l'air faux dans les divers circuits de gas; on propose quelques méthodes pour réduire la quantité d'oxyde de fer dans la soude.

C.D. 661.321.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

N. Voiculeţ: **Hydrocarbures polycycliques cancérigènes.**

L'auteur presente une série de hydrocarbures polycycliques aromatiques substituées et nonsubstituées à l'action cancérigène, la relation entre leur structure électronique et l'action cancérigène, ainsi que des considérations biologiques sur le mécanisme de l'apparition du cancer, provoqué par ces substances.

C.D. 547.68 : 615.771.7

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

E. Ionescu et A. Wohl: **La fabrication des thérmophosphates magnésiens.**

On a étudié à l'échelle de laboratoire les differents mélanges de concentré d'apatite Kola, serpentine, sable et cendres de pyrites et on a établi la recette optimale pour une bonne conversion du P_2O_5 total en P_2O_5 assimilable.

Les essays dans une installation industrielle ont fournis des produits contenant 17—18% P_2O_5 assimilable et 12% MgO.

C.D. 631.859.42 : 661.632.722

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

M. Hăngănuţ et A. Rosenberg: **Craquage du méthane dans un arc électrique de courant alternatif.**

On présente les bases théoretiques du procédé, ainsi que les résultats obtenus dans une installation expérimentelle.

C.D. 547.211 : 66.092.193

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

V. Pşemeţchi et R. Iordănescu: **Méthodes physico-chimiques pour le dosage du phénol dans une mixture compléxe nonaqueuse.**

On a effectué le dosage physico-chimique du phénol dans une mixture de hydrocarbures aromatiques, alcools, dérivés carbonyliques, peroxides et hydroxides par deux méthodes: *a*) la méthode colorimetrique, qui consiste dans le dosage du phénol sous forme d'indophénol par la méthode Gibbs modifiée à l'aide du 2,6-dibrom-4-aminophenolstanate et *b*) la méthode conductométrique, basée sur le dosage du phénol dans un médium nonaqueux sous forme de phénolate de sodium en présence d'alcool isopropylique.

C.D. 547.562.1 : 545.3

Revista de Chimie X. (1959), nr. 1 (ianuarie).

Gh. Bălaşescu: **Une méthode rapide de dosage polarographique des impurités de plomb dans les alliages Cd-Sn.**

On présente une méthode rapide de dosage polarographique du plomb dans les alliages Cd-Sn. La méthode simplifie une série d'opérations analytiques par le dosage du Pb en présence du Cd en solutions citriques et permets le dosage du cadmium dans la même solution polarographiée.

C.D. 546.81 :454.33 :.669.735.63

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1

M. Ilisei, M. Georgescu, E. Constantiescu et M. Muşoiu: **Le dosage des components naphténiques et aromatiques dans la fraction 60—85°C de huit éssences roumaines.**

A l'Institut de Recherches Pétrochimiques on a élaboré une étude analytique sur les components naphténiques et aromatiques de la fraction 60—85°C de huit éssences roumaines séléctionnées.

C.D. 543.862 :665.521.2

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

CONTENTS

Th. Volintiru: **Properties of indigenous carbon black types in rubber mixtures and their utilisation in the tire industry.**

A study is carried out upon the reinforcement effect of the mixtures of natural and synthetic rubbers SKB and SKS—30 by using rumanian carbon black types, indicating the results of the laboratory tests. Also recomandations are made for some associating relationship of carbon black with rubber in the mixtures for endless bands and carcasses manufacturing.

D.C. 661.666.4 : 678.4

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

A. Kalman, A. Lazăr, I. Hanke, A.Pop and R. Vicol: **Contributions to the study of manufacturing soda ash by the ammoniacal process.**

The authors studied on an industrial plant the appearance of iron in the different stages of the soda obtention process. It is of importance to lead the technological process so, that false air may be eliminated from the different gas circuits. Proposals for the lowering of the iron oxide amounts in soda are made.

D.C. 661.321.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

N. Voiculeţ: **Polycyclic cancerigenous hydrocarbons.**

The author presents some polycyclic aromatic substituted and unsubstituted hydrocarbons with cancerigenous action, the relation between their electronic structure and the cancerigenous effect, as well as some biological considerations on the mechanism of cancer development under the action of these substances.

D.C. 547.68 : 695.771.7

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

E. Ionescu and A. Wohl: **Obtention of magnesial thermophosphates.**

Laboratory studies were carried out with various mixtures of Kola apatite concentrate, serpentines sand and pyrite ash, establishing the optimal recept for a good conversion of total P_2O_5 into assimilable P_2O_5.

In an industrial plant, the authors obtained products with 17 — 18% assimilable P_2O_5 and 12% MgO.

D.C. 631.859.41 : 661.632.722

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

M. Hăngănuţ and A. Rosenberg: **Methan craking in alternative current electric arc.**

The article presents the theoretical bases of the process, as well as the experimental results, obtained in the pilot-plant.

D.C. 547.211 : 66.092.193

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

V. Pşemeţchi and R. Iordănescu: **Physical-chemical methods for the determination of phenol in a complex nonaqueous mixture.**

For the quantitative determination of phenol in a mixture of aromatic hydrocarbons, alcohols, carbonylic derivatives, peroxides and hidroxides, two methods are applied:

a) the colorimetric method which consists in the determination of phenol as indophenol by the modified Gibbs method with 2,6-dibrom-4-aminophenolstannate and *b*) the conductometric method, based on the determination of phenol as sodium phenolate in nonaqueous medium, in the presence of isopropylic alcohol.

D.C. 547.562.1 : 545.8

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie)

Gh. Bălăşescu: **A rapid method for the polarographic determination of lead impurities in Cd-Sn alloys.**

The author describes a rapid analytical method for the polarographic determination of lead in Cd-Sn alloys. The proposed method simplifies many analytical operations by determining Pb in the presence of Cd in citric solutions and allows the determination of cadmium in the same one polarographied solution.

D.C. 546.81 : 454.33 : 669.735.63

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie).

M. Ilisei, M. Georgescu, E. Constantinescu and M. Muşoiu: **Determination of the naphtenic and aromatic components in the 60—85°C fraction of eight rumanian gasoline types.**

At the Petrochemical Research Institute an analytical study on the naphtenic and aromatic components in the 60—85°C—fraction of eight selected rumanian gasoline types was carried out.

D.C. 543.862 : 665.521.2

Revista de Chimie X, (1959), nr. 1 (ianuarie)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 1 IANUARIE 1959

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1883

SĂ DĂM VIAȚĂ HOTĂRÎRILOR PLENAREI COMITETULUI CENTRAL AL P.M.R. DIN 26—28 NOIEMBRIE 1958

Anul 1959, penultimul an al celui de-al doilea cincinal, poate fi considerat anul „cheie" al îndeplinirii sarcinilor trasate de partid și guvern pentru această importantă etapă în care urmează să făurim baza economică a construirii socialismului în scumpa noastră patrie. Justa îndreptare a eforturilor din acest an spre acele ramuri ale economiei naționale, care asigură dezvoltarea tuturor celorlalte ramuri — așa cum este industria mijloacelor de producție și, mai ales, industria construcțiilor de mașini — sau spre acele ramuri, care — din diferite motive — nu au reușit să atingă nivelul indicat de sarcinile trasate prin hotărîrile partidului și guvernului, va asigura realizarea armonioasă a celui de-al doilea plan cincinal, cum și întocmirea premiselor pentru cincinalul următor.

Avînd în vedere acest fapt, C.C. al P.M.R., în cadrul ședinței plenare din 26—28 noiembrie 1958, a analizat, pe baza expunerii prezentate de tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej, planul de dezvoltare a economiei noastre naționale pe anul 1959, întocmit în conformitate cu Directivele Congresului al II-lea al P.M.R. pentru perioada 1956—1960 și cu indicațiile date de Biroul Politic.

Planul pe 1959, aprobat de plenara C.C. al P.M.R. și ulterior de Marea Adunare Națională, asigură dezvoltarea mai departe și într-un ritm mai intens a industrializării socialiste a țării, cum și lărgirea bazei tehnico-materiale în agricultură, în vederea sporirii însemnate a producției industriale și agricole.

Aplicînd în mod fidel la condițiile concrete din țara noastră învățătura leninistă cu privire la industrializarea socialistă, se acordă și în cadrul acestui plan o atenție deosebită dezvoltării industriei mijloacelor de producție, alocîndu-se 90% din investițiile prevăzute pentru întreaga industrie, deci cu 1 220 milioane lei mai mult decît în anul 1958.

Importanța pentru economia națională a industriei chimice — ramură a industriei mijloacelor de producție — a fost subliniată în documentele Congresului al II-lea al P.M.R., care au arătat resursele naturale și celelalte condiții deosebit de favorabile ce permit dezvoltarea rapidă și complexă a acestei industrii.

De fapt, tînăra noastră industrie chimică a început să se dezvolte în concordanță cu posibilitățile, în anii regimului democrat popular. Înainte, interesele meschine ale trusturilor internaționale, goana acestora după profituri mari obținute cu investiții mici, au împiedicat dezvoltarea industriei chimice din țara noastră pe măsura posibilităților.

În țară existau numai cîteva fabrici, cu utilaje învechite și, cu toate bogatele resurse de materii prime (sare, petrol, cărbune), nu exista o industrie chimică organică de bază sau de sinteză fină. În schimb, produsele organice de sinteză erau importate.

După naționalizarea principalelor întreprinderi industriale din iunie 1948, industriei chimice din țara noastră i s-au deschis cu totul alte perspective. După îndrumările partidului, s-a procedat la reprofilarea întreprinderilor chimice, la înlocuirea utilajelor uzate, la introducerea unor procese tehnologice moderne, la lichidarea „strangulărilor", atingînd și depășind capacitățile nominale.

Paralel cu aceasta, s-a trecut la construirea unor uzine moderne de mare capacitate pentru a se satisface necesitățile, totodată îmbogățindu-se și sortimentele. Astfel, au apărut instalații și uzine care produc — pentru prima dată în țară — electrozi, materiale abrazive, insecticide, reactivi, medicamente, antibiotice, coloranți organici, tananți de sinteză și de extracție, acizi și alcooli grași prin oxidarea parafinei, detergenți și mase plastice, intermediari organici, produse auxiliare pentru industria cauciucului etc., produse care pînă nu de mult erau importate, iar unele nici nu fuseseră folosite.

Ca urmare, producția globală a industriei chimice a atins în 1958 de opt ori volumul celei din 1938, deci de două ori mai mult decît pe ansamblul industriei.

Indicele anual de creștere a producției a fost destul de ridicat, atingînd 18% în 1957 față de 1956 și 19% în 1958 față de 1957. Prin sarcinile sporite trasate de plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, producția globală în industria chimică va crește în 1959 cu 27,5% față de realizările din 1958.

Realizările de pînă acum ale industriei chimice au fost posibile datorită ajutorului masiv, multilateral și dezinteresat pe care l-am primit din partea U.R.S.S. sub formă de utilaje și instalații, documentație tehnică, primire și formare de specialiști. Așa s-au construit și au intrat în funcțiune fabrica de antibiotice de la Iași, uzina de superfosfat și acid sulfuric de la Năvodari, așa se construiește uzina de produse sodice de la Govora, combinatul de îngrășăminte azotoase de la Roznov, cum și marele combinat petrochimic de la Borzești. Numai pentru acest combinat vom primi : două instalații de cracare catalitică cu o capacitate anuală de 500 000 t, o fabrică de cauciuc sintetic cu o capacitate de 50 000 t/an, o secție de fenol de 18 000 t/an, o secție de acetonă de 11 000 t/an, o fabrică de sodă caustică electrolitică

de 45 000 t/an, o fabrică de policlorură de vinil de 36 000 t/an, o secţie de insecticide de 1 250 t/an şi o secţie de ierbicide de 500 t/an.

Ajutorul Uniunii Sovietice pentru dezvoltarea într-un ritm rapid a industriei chimice din ţara noastră va spori în următorii ani. În expunerea făcută la plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, tov. Gh. Gheorghiu-Dej a anunţat că s-a primit acordul guvernului sovietic, comunicat printr-o scrisoare a tov. N. S. Hrusciov, de a se livra pe credit alte unităţi pentru industria chimică, amănuntele urmînd a fi stabilite de o delegaţie guvernamentală ce s-a deplasat la Moscova.

Pentru anul 1959 s-au alocat industriei chimice 20% din volumul investiţiilor industriale, adică cu 50% mai mult decît în 1958. Prin aceasta se va asigura punerea în funcţiune în acest an a instalaţiei de policlorură de vinil, de la U. C. Turda, cu o capacitate de 5 500 t/an, a fabricii de relon de la Săvineşti cu o capacitate de 2 000 t/an, iar la combinatul chimic nr. 1 din Făgăraş, a secţiei de azotat de amoniu cu o capacitate de 100 000 t/an şi a secţiei de fenol cu o capacitate de 3 000 t/an.

Anul acesta se vor produce, pentru prima oară în ţara noastră, 1 000 t fire şi fibre sintetice, din care se vor realiza 1 500 000 m^2 ţesături şi 700 000 buc. tricotaje, satisfăcîndu-se astfel într-o măsură mai mare cerinţele populaţiei. De asemenea, din fire obţinute din fibre sintetice în amestec cu alte fibre, se vor produce 7—8 milioane m^2 ţesături mai trainice şi mai ieftine decît ţesăturile obţinute din fire şi fibre naturale.

Pentru sporirea necontenită a producţiei agricole, industria chimică va livra agriculturii în acest an cu 130 000 t mai multe îngrăşăminte chimice decît în anul trecut, atingînd o producţie de 282 000 t. Utilizarea acestor îngrăşăminte va permite o creştere a producţiei agricole, în general, şi a productivităţii la ha a terenurilor pe care se vor aplica. Concomitent se vor produce şi utiliza ierbicide, raticide şi alte produse chimice pentru combaterea dăunătorilor în agricultură şi pentru stimularea dezvoltării plantelor, în aşa fel încît producţia agricolă să nu sufere pagube, iar culturile să fie cît mai bogate. Aceasta va pune la dispoziţia industriei alimentare cantităţi sporite de materii prime, contribuind în felul acesta la creşterea producţiei de ulei şi zahăr, cum şi la creşterea producţiei de carne, ouă, unt, lînă, satisfăcînd într-o măsură mai mare necesităţile populaţiei şi micşorînd corespunzător importul.

Producţia de răşini sintetice şi de mase plastice va creşte în acest an de peste trei ori, atingînd 6 300 t, ceea ce va permite creşterea producţiei de obiecte din mase plastice, atît de solicitate de consumatori, cum şi a produselor necesare industriei, construcţiilor şi chiar agriculturii, pentru hidroamelioraţii. Se vor economisi astfel circa 8 000 t de metale feroase şi neferoase, 850 t de piele şi alte materiale a căror producţie este încă deficitară. Aceasta va contribui ca valoarea producţiei industriei chimice, în anul acesta, să atingă 600 milioane lei.

În anii 1960—1961 vor intra în funcţiune 8 noi uzine şi 28 noi secţii, care vor spori producţia chimică cu peste 75%. Printre acestea se numără uzina de produse sodice de la Govora, combinatul de îngrăşăminte azotoase de la Roznov şi uzina de fibre sintetice (Rolan) de la Săvineşti, uzina de cauciuc sintetic de la Borzeşti, care în prima etapă va produce 25 000t/an şi tot în cadrul combinatului de la Borzeşti, uzina de sodă caustică electrolitică şi aceea de policlorură de vinil.

Comparînd cu trecutul, dezvoltarea industriei chimice, în conformitate cu sarcinile trasate prin hotărîrile partidului şi guvernului, sînt într-adevăr uimitoare. Realitatea concretă, existenţa şantierelor, munca asiduă a muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor, sînt însă garanţii ale faptului că sarcinile vor fi îndeplinite, date fiind condiţiile care s-au creat în ţara noastră, ca urmare a revoluţiei populare începute la 23 august 1944.

În primul rînd, faptul că P.M.R. este forţa conducătoare în ţara noastră asigură nu numai o orientare justă şi armonioasă a eforturilor poporului spre construirea socialismului, ci şi mijloacele materiale necesare realizării ţelurilor propuse.

Ţara noastră, făcînd parte din lagărul ţărilor socialiste în frunte cu U.R.S.S., are posibilitatea să beneficieze de un ajutor tehnico-economic multilateral şi dezinteresat, datorită relaţiilor de tip nou izvorîte din principiul internaţionalismului proletar, relaţii care domnesc între aceste ţări.

Rezultatele obţinute pînă în prezent de muncitorii, tehnicienii şi inginerii din industria chimică, alături de cei din celelalte ramuri, reflectate în creşterea necontenită a productivităţii muncii şi în reducerea preţului de cost, au dus la creşterea acumulărilor, asigurînd astfel din punct de vedere material dezvoltarea propusă.

Dezvoltarea permanentă a tehnicii, reprezintă astăzi un progres uriaş spre saltul calitativ de la tehnica înapoiată ce caracteriza industria noastră spre tehnica cea mai avansată ce se generalizează, fiind un factor de bază al dezvoltării industriei chimice. Un rol deosebit de important în acest domeniu îl au institutele de cercetări şi proiectări care — alături de celelalte institute tehnice din ţară şi de institutele Academiei R.P.R. — contribuie la progresul tehnico-ştiinţific al ţării.

Revistei de Chimie a ASIT şi M.I.P.C., care a contribuit şi pînă acum la ridicarea nivelului profesional al inginerilor şi tehnicienilor, îi revine o sarcină de onoare în generalizarea progresului tehnico-ştiinţific din ţara noastră. Ea va contribui şi de aici înainte la mobilizarea inginerilor şi tehnicienilor din industria chimică pentru îndeplinirea sarcinilor măreţe ce le revin, punîndu-le la dispoziţie — prin materialele publicate — un preţios material tehnico-ştiinţific care să-i ajute la rezolvarea problemelor practice şi, totodată, să contribuie la creşterea sentimentelor patriotice şi a mîndriei naţionale.

ÎNSUȘIRILE TIPURILOR DE NEGRU DE FUM INDIGENE ÎN AMESTECURILE DE CAUCIUC ȘI FOLOSIREA LOR ÎN INDUSTRIA DE ANVELOPE

Ing. T. Volintiru

Negrul de fum este o materie primă indispensabilă industriei de cauciuc. Importanța sa a crescut o dată cu dezvoltarea fabricării și folosirii cauciucurilor sintetice, astăzi neputîndu-se concepe industria de cauciuc fără negru de fum.

Proporția mare în care se folosește negrul de fum în amestecurile destinate fabricării anvelopelor face ca industria acestei materii prime să se dezvolte paralel cu industria de cauciuc, cu atît mai mult cu cît — după cum se știe — 70% din cauciucul fabricat este destinat industriei de anvelope.

Negrul de fum este o substanță fin divizată, care are în conținut ca element principal carbonul obținut prin disocierea hidrocarburilor gazoase sau aduse în stare de vapori în condiții tehnologice controlate.

Sub denumirea de negru de fum se cuprinde o mare diversitate de produse, fiecare produs avînd proprietățile sale fizico-chimice specifice, determinate atît de materia primă folosită, cît și de felul instalației de producție și, mai ales, de condițiile tehnologice aplicate.

Asociat în amestecurile de cauciuc, efectele de întărire (ranforsare) ale negrului de fum au determinat clasificarea sa în grupe active, semiactive și inactive, împărțire — totuși — convențională, întrucît se știe că orice tip de negru de fum ameliorează calitățile amestecurilor pe bază de cauciuc.

După procedeul de fabricație, tipurile provenite din gaze naturale pot fi de canale — cu puternice însușiri active, de disociere termică — cu însușiri slabe activante și de furnal — cu însușiri intermediare.

În ultimul timp, se folosesc la fabricarea negrului de fum hidrocarburi superioare, cum ar fi motorina, care sînt mai indicate decît gazul metan, deoarece căldura lor de disociere tinde să devină pozitivă, în timp ce a metanului indică valori negative foarte mari și, după cum se știe, o condiție esențială pentru fabricarea tipurilor de negru de fum cu calități superioare este realizarea în timpul fabricării de zone cît mai fierbinți.

La baza teoriei acțiunii de întărire a amestecurilor de cauciuc de către negrul de fum stau factori ca : dimensiunea particulelor, forma lor, rezistența legăturii dintre ingredient și cauciuc, capacitatea negrului de fum de a se dispersa în cauciuc, dar, din lipsă de spațiu, dezvoltarea acestora nu va fi cuprinsă în lucrarea de față.

Dată fiind importanța pe care o prezintă comportarea negrului de fum indigen în amestecurile de cauciuc — țara noastră fiind cunoscută pe piața mondială ca o mare exportatoare — ne-am propus ca în această lucrare să caracterizăm sumar comportarea tipurilor de negru de fum românesc în amestecurile pe bază de cauciuc natural și sintetic.

Partea experimentală

Pentru experimentare, s-au folosit cele trei tipuri de negru de fum indigen — carbomet (negru de fum de canale), furnal R-300 și furnal R-250 — ale căror caracteristici fizico-chimice sînt arătate în tabela 1, iar în ce privește tipurile de cauciuc ne-am rezumat la cele folosite curent în industria de anvelope, care sînt cauciucul natural (Smoked Shoot) masticat la un DH = 900—1 000°C, SKB-50 (cauciuc sodiu butadienic) și SKS-30 (copolimer al butadienei cu stirenul), fabricație sovietică, depolimerizat la un DH = 500—700°C.

Tabela 1

Caracteristici	Carbomet	Furnal R-300	Furnal R-250
Volum specific aparent, cm^3/g	4,5	5,8	5,8
Umiditate %, maximum	3,0	1,0	1,0
Cenușă %, maximum	0,06	0,8	0,8
Rezistență sita 16 000 ochiuri/cm^2, % maximum	0,005	0,005	0,005
Materii volatile, % maximum	6,0	1,5	1,5
Adsorbție de iod, % maximum	9,0	8,0	5,5
Adsorbție DPG %	—	3,0—4,0	1,5—3,0
Absorbție de ulei, g	110—105	70—80	67—70
*p*H	4,0—4,5	9,0—9,6	9,0—9,6

Rețetele folosite și prezentate în tabela 2 cuprind un număr cît mai mic de componenți, tocmai pentru a scoate în evidență cu mai multă siguranță însușirile negrului de fum.

Dozele de negru de fum s-au variat de la 20 *p*, în g, pînă la 100 *p*, în g, față de 100 *p* cauciuc, amestecarea executîndu-se pe un valț de laborator cu caracteristicile : lungimea rolelor = 320 mm, diametrul rolelor = 160 mm, raportul de fricțiune = 1,25, temperatura rolelor în timpul lucrului = 40—60°C, greutatea șarjei = 1,2—1,8 kg amestec.

Timpul de amestecare a variat între 20 și 35 min, iar răcirea s-a efectuat cu apă avînd temperatura de 10—15°C.

Trebuie ramarcat faptul că, pentru a se realiza o bună amestecare, respectiv o totală

Tabela 2

Cauciuc natural	100,0	100,0	100,0	—	—	—	—	—	—
SKB-50	—	—	—	100,0	100,0	100,0	—	—	—
SKS-30	—	—	—	—	—	—	100,0	100,0	100,0
Oxid de zinc	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Stearină	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Smoală	—	—	—	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Vulcacit M	—	—	—	1,8	1,8	1,8	—	—	—
Vulcacit DM	0,7	0,7	0,7	—	—	—	0,6	0,6	0,6
Vulcacit D	—	—	—	—	—	—	0,8	0,8	0,8
Sulf	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0
Carbomet	20—100	—	—	20—100	—	—	20—100	—	—
Furnal R-300	—	20—100	—	—	20—100	—	—	20—100	—
Furnal R-250	—	—	20—100	—	—	20—100	—	—	20—100

înglobare şi omogenizare a ingredienţilor pe valţ, este necesară o amestecare îndelungată, care înseamnă o plastifiere înaintată a cauciucului, ceea ce conduce la o scădere a indicilor fizico-mecanici ai vulcanizatelor în comparaţie cu cele realizate în malaxorul de laborator.

Vulcanizarea probelor s-a executat în presa de laborator la presiuni de 80—120 kg/cm², parametrii vulcanizării fiind aleşi cei optimi, la timpi reduşi, adică 25 min/154°C pentru amestecurile pe bază de cauciuc natural, 40 min/154°C şi 20 min/54°C pentru cele pe bază de cauciuc SKB-50, respectiv SKS-30.

Rezultatele încercărilor sînt prezentate în tabelele 3, 4, şi 5.

Reprezentarea grafică a rezultatelor este cuprinsă în fig. 1—15.

Tabela 3

CARBOMET

Doza de negru de fum	Tipul de cauciuc	Indici fizico-mecanici				
		Modul 300%, alungire, kg/cm²	Rezistenţă la rupere, kg/cm²	Alungire la rupere, %	Duritate, °Sh	Elasticitate la recul, %
	NK	65	209	590	52	51
20	SKB-50	27	56	502	40	38
	SKS-30	32	99	695	45	48
	NK	85	205	520	55	45
40	SKB-50	39	108	420	54	28
	SKS-30	59	136	622	50	40
	NK	95	175	457	58	34
60	SKB-50	60	131	400	61	24
	SKS-30	70	148	600	65	35
	NK	100	160	425	63	28
80	SKB-50	60	100	360	73	18
	SKS-30	84	148	555	75	28
	NK	110	152	400	70	22
100	SKB-50	—	85	245	79	15
	SKS-30	111	136	455	85	20

Tabela 4

FURNAL R-300

Doza de negru de fum	Tipul de cauciuc	Indici fizico-mecanici				
		Modul 300 % alungire, kg/cm²	Rezistenţă la rupere, kg/cm²	Alungire larupere, %	Duritate, °Sh	Elasticitate la recul, %
	NK	60	150	536	51	42
20	SKB-50	30	50	435	40	20
	SKS-30	33	63	570	46	50
	NK	80	197	500	54	42
40	SKB-50	49	80	433	43	18
	SKS-30	35	89	550	47	50
	NK	108	178	448	61	36
60	SKB-50	65	84	423	45	16
	SKS-30	66	113	430	59	42
	NK	105	143	413	63	34
80	SKB-50	70	87	415	46	16
	SKS-30	111	135	360	66	38
	NK	105	134	410	65	30
100	SKB-50	80	103	400	48	15
	SKS-30	105	122	333	69	30

Tabela 5

FURNAL R-250

Doza de negru de fum	Tipul de cauciuc	Indici fizico-mecanici				
		Modul 300% alungire, kg/cm²	Rezistenţa la rupere, kg/cm²	Alungire la rupere, %	Duritate, °Sh	Elasticitate, %
	NK	55	126	575	33	49
20	SKB-50	20	35	410	30	38
	SKS-30	33	69	480	35	54
	NK	70	160	542	45	48
40	SKB-50	35	55	410	34	36
	SKS-30	60	108	460	45	52
	NK	85	156	520	50	42
60	SKB-50	60	80	455	40	26
	SKS-30	70	124	420	55	48
	NK	90	150	493	55	38
80	SKB-50	65	80	387	46	24
	SKS-30	109	136	405	60	48
	NK	107	145	380	59	36
100	SKB-50	—	—	—	—	—
	SKS-30	103	146	385	62	44

Analizînd rezultatele înscrise în tabele şi figuri se desprind următoarele:

— Valorile modulilor cresc, în toate cazurile, cu şarjarea şi sînt apropiate pentru toate tipurile de negru de fum. Se observă, totuşi, în cazul tipurilor de furnal şi — mai ales la R-300 — valori care depăşesc pe toate celelalte, creşterile fiind mai bruşte decît în cazul negrului de fum de canale.

Demn de remarcat este faptul că, în toate cazurile arătate, cauciucul sintetic SKS-30 prezintă valori care ajung şi chiar întrec, la doze mari de negru de fum (80%), pe cele ale cauciucului natural.

— Rezistenţa la rupere este net superioară la amestecurile cu carbomet, scăzînd treptat către negrul de fum de furnal R-250. Se detaşază aici amestecurile pe bază de cauciuc natural, iar în ce priveşte tipul de SKS-30 curba prezintă o ascendentă regulată, de altfel

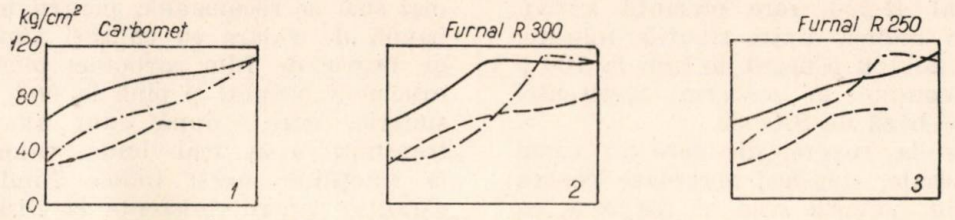


Fig. 1—3. Modul la 300% alungire.

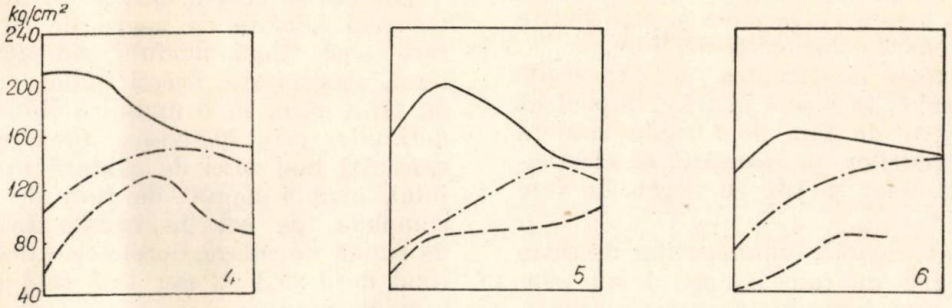


Fig. 4—6. Rezistenţă la rupere.

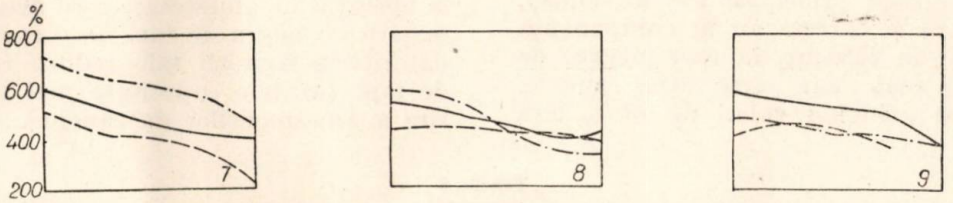


Fig. 7—9. Alungire la rupere.

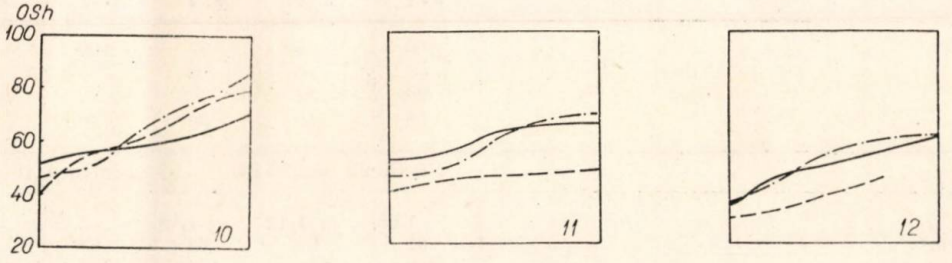


Fig. 10—12. Duritate.

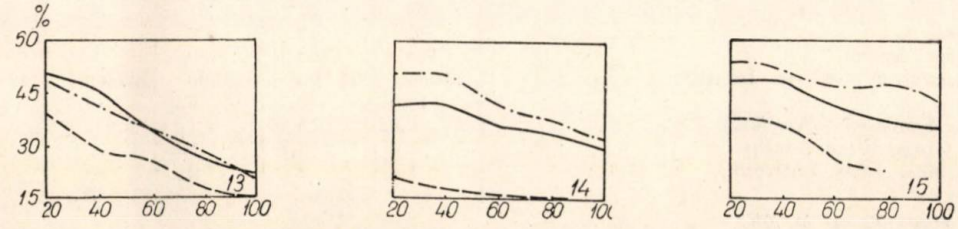


Fig. 13—15. Elasticitate la recul.

——————— NK; — — — — — SKB-50; —·—·—·— SKS-30

ca și întreaga sa alură, ca o dovadă a posibilității acestui tip de cauciuc de a se îngloba, în condiții favorabile, doze cît mai mari de șarjă activă. Se observă în cazul negrului de fum de furnal R-250, care prezintă activitatea cea mai redusă dintre tipurile folosite, că, chiar doze de 100 *p* negru de fum la 100 *p* cauciuc nu conduc la scăderea rezistenței amestecului pe bază de SKS-30.

— Alungirile la rupere, distincte în cazul negrului de canale, sînt mai apropiate pentru R-300 și R-250. Valorile scad cu șarjarea, ca urmare a procesului de întărire a amestecurilor, evidențiat — totodată — și de creșterea modulilor.

— Duritatea crește cu șarjarea și este foarte pronunțată în cazul cauciucului SKS-30.

— În ce privește elasticitatea, aceasta scade cu creșterea șarjei, însă iese în relief faptul că tipurile de negru de fum de furnale conferă tuturor amestecurilor de cauciuc o elasticitate superioară celor șarjate cu negru de fum de canale.

Proprietățile transmise amestecurilor de către tipurile de negru de fum indigen le-au confirmat ca cea mai importantă materie primă, după cauciuc, în industria de cauciuc.

Astfel, elementele principale ale anvelopei, banda de rulare și carcasa, au în componența lor amestecuri de cauciuc, în care negrul de fum ocupă cea mai mare parte după cauciuc, dozele acestora atingînd valori de 60% față de cauciuc.

Dacă se ține seamă de calitățile ce se cer unei benzi de rulare — rezistență la rupere, sfîșiere, oboseală, uzură, apoi moduli ai durității convenabili — pe baza celor constatate mai sus, se recomandă, pentru un amestec de bandă de rulare cu calități superioare, doza de negru de fum carbomet pînă la 40% în cauciucul natural și pînă la 60% în cauciucul sintetic, care — după cum am constatat — transmite cele mai bune valori rezistenței la tracțiune, acest indice fiind totodată o garanție pentru rezistența la sfîșiere, la uzură și la oboseală.

Ținîndu-se seamă însă și de însușirile amestecurilor șarjate cu negru de fum de furnal, care — pe lîngă modulii ridicați — posedă o bună elasticitate, acești indici evidențiindu-se de fapt, pînă la o anumită limită, prin pierderi mici prin histeresis, adică dezvoltarea de cantități mai mici de căldură în timpul rulajului, atunci negrul de fum de furnal poate completa pe cel de canale în amestecurile de bandă de rulare, dozele cele mai convenabile fiind de 1 : 1,1 : 2 sau 1 : 3 față de negrul de fum de canale.

De asemenea, consumul de energie electrică la operația de amestecare este mai mic în cazul șarjării cu negru de fum de furnal, acest lucru datorită activității sale reduse ce se traduce de fapt printr-o capacitate mai mică de întărire a amestecurilor de cauciuc.

Tabela 6

Materii prime principale	Amestec de B.R.			Amestecuri de carcasă		
	B–1	B–2	B–3	C–1	C–2	C–3
Cauciuc natural	100	50	—	100	50	25
SKS-30	—	50	100	—	50	75
Carbomet	25	25	40	—	—	—
Furnal R-300	25	30	20	30	40	45
Vulcanizare	B.R. 25 min/154°C			Carcasă 10 min/154°C		
Greutate specifică	1,08	1,12	1,13	1,09	1,16	1,20
Modul 300%, kg/cm²	85	62	68	88	64	73
Rezistență la rupere, kg/cm²	206	138	123	236	159	133
Alungire la rupere, %	550	480	490	563	540	520
Alungire remanentă la rupere, %	30	26	19	23	15	13
Duritate, °Shora	63	61	61	49	52	55
Elasticitate la recul, %	40	42	38	70	64	56
Rezistență la sfîșiere, kg/cm	115	84	50	88	58	49
Rezistență la oboseală, $r = 45$ (nr. turații)	20 500	11 800	5 300	300 000	40 000	30 000
Aderență, kg/cm	15,0	8,7	6,2	—	—	—
Pierderi abrazive, Schooper (g/cm²/km)	0,92	1,17	1,14	—	—	—
Pierderi abrazive, Grasselli (cm³/km/h)	2,4	3,8	3,2	—	—	—
Aspect profilat la 90°C (clas. Luttrop)	1	2	2	—	—	—
Rezilință	—	—	—	71	60	55
Îmbătrînire etuvă 72 ore la 70°C						
Modul la 300% alungire, (kg/cm²)	—	—	—	74	83	82
Rezistență la rupere, kg/cm²	—	—	—	244	163	135
Alungire la rupere, %	—	—	—	536	525	510
Duritate, °Sh	—	—	—	50	53	57
Comportare la temperatura de 90°C						
Modul la 300% alungire, kg/cm²	—	—	—	73	81	—
Rezistență la rupere, kg/cm²	—	—	—	193	100	85
Alungire la rupere, %	—	—	—	530	400	320

În cazul amestecurilor destinate carcasei anvelopelor, cărora li se impun calităţi superioare în ce priveşte pierderile prin histeresis, rezistenţa mare la căldură, transmiterea maximală a căldurii, rezistenţa mare la îmbătrînire şi la deformaţii repetate, acestea se realizează în condiţii optime folosindu-se exclusiv negrul de fum de furnal pînă la 40 părţi, în grame, faţă de 100 părţi de cauciuc.

Pe baza elementelor căpătate la încercările de mai sus, după executarea unor serii de probe, indicăm cîteva amestecuri prototip pentru bandă de rulare şi carcasă în ce priveşte raportul între cauciuc şi negru de fum, indicii rezultaţi fiind arătaţi în tabela 6.

Dacă comparăm indicii calitativi din tabela 6 cu cei impuşi în mod curent, benzilor de rulare şi carcasei anvelopelor, constatăm că amestecurile corespunzătoare acestora, indicate anterior, se pretează cu mult succes la industria de anvelope, confirmînd încă o dată pe deplin legătura indisolubilă ce există între cauciuc şi negru de fum.

Concluzii

În urma celor constatate şi a experienţei de uzină privind comportarea negrului de fum romînesc în amestecurile pe bază de cauciuc natural şi sintetic, se pot trage următoarele concluzii :

1. Negrul de fum, ca şarjă activă, este foarte solicitat, mai ales de către amestecurile care au la bază cauciucul sintetic.

2. Indiferent de raportul în care negrul de fum este asociat cu cauciucul, amestecurile pe bază de cauciuc natural prezintă cei mai buni indici de calitate.

3. Dintre tipurile de cauciuc sintetic probate, copolimerul butadienei cu stirenul (în cazul nostru SKS-30) este superior, rezultatele căpătate confirmînd acest fapt în comparaţie cu cauciucul sodiu butadienic.

4. Negrul de fum se înglobează cu mare uşurinţă şi în doze mari, mai ales în cauciucul SKS-30, fapt pe deplin constatat la operaţia de preparare a amestecului.

5. Tipul de negru de fum de furnal R-300 poate fi folosit cu succes, atît în banda de rulare a anvelopelor, unde este necesar a se asocia cu negrul de fum de canale pentru completarea calităţilor sale, cît, mai ales, în carcasa anvelopelor, unde se utilizează exclusiv, dozele fiind însă mai reduse decît în cazul benzii de rulare, date fiind calităţile speciale ce se impun amestecurilor destinate carcasei.

6. Negrul de fum R-300 confirmă pe deplin calităţile sale ranforsante situîndu-se în clasificarea internaţională la grupa FF, aşa cum — de altfel — este indicat şi în literatura străină de specialitate (I. Drogin „Rols of Intermediata Level Carbon Blako in Rubber", I.D.T.).

7. Negrul de fum de furnal prezintă o capacitate bună de prelucrare a amestecurilor (gradul de dispersare în cauciuc fiind mai convenabil) şi conferă vulcanizatelor de cauciuc sintetic caracteristici dinamice şi termice superioare.

8. Date fiind inconvenientele prezentate de negrul de fum de canale — chiar procedeul de fabricaţie prezentînd mari deficienţe din punct de vedere economic (randament extrem de redus), la care se mai adaugă condiţiile neigienice ce se creează nu numai în incinta uzinei şi în jurul acesteia, pe mari distanţe — linia de dezvoltare a industriei de negru de fum în ţara noastră urmează a fi cea folosind metoda furnalelor.

Procedeul furnalelor, spre deosebire de celelalte, mai prezintă avantajul incontestabil al posibilităţii de automatizare a dirijării şi reglării procesului tehnologic, prin aceasta asigurîndu-se obţinerea unui produs constant şi omogen.

9. Înlocuirea totală a tipului de negru de fum de canale impune realizarea de urgenţă şi în ţara noastră a noi tipuri de negru de fum de furnal, de mare abraziune, din grupele HAF, SAF şi ISAF.

10. Dezvoltarea industriei de cauciuc din ţara noastră unde în curînd se va sintetiza şi cauciucul de tip butadien stiren şi solicitarea tot mai intensă pe piaţa internaţională a negrului de fum romînesc impun dezvoltarea rapidă a acestei industrii de mare rentabilitate pentru ţara noastră.

Bibliografie

1. Berg E. I., *Tehnologia maselor plastice sintetice*, Ed. Tehnică 1957, p. 120—129.
2. Dumanschi A. V. *Coloizii*, Editura de Stat 1949, p. 212—218.
3. Springer Ar., *Materiile prime şi introducerea în tehnologia cauciucului*, I.D.T., 1956, p. 124—153.
4. Gossot J., *Negrul de fum*, Revue générale du Caoutchouc, nr. 2, 1957.
5. Sweitzer C. W., *Rolul structurii negrului de fum în efectul de întărire a cauciucului*, Gummi und Asbest, nr. 4, şi 5, 1956.
6. Koselev F. F., *Tehnologia cauciucului*, I.D.T. 1951.
7. Drogin I., *Efectele timpului de amestecare asupra proprietăţilor cauciucului şarjat cu negru de fum*, Rubber Age, nr. 12, 1956.
8. Keltev V. V. şi Tesner P. A., *Negrul de fum*, fabricarea şi utilizarea lui, I.D.T. 1952.
9. Breuers W. şi Luttrop H., *Buna, fabricare, încercări, proprietăţi*, I.D.T., 1957, p. 296—313.
10. Seltikov A. V., *Bazele tehnologiei moderne a anvelopelor de automobil*, I.D.T., 1951, p. 37—56.
11. Drogin I., Bishoff R. H. şi Wisemen P., *Factorii care influenţează sprijarea amestecurilor de cauciuc şarjate cu negru de fum*, Himia i himiceskaia tehnologhia, nr. 7, 1955, p. 257—269.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL FABRICĂRII SODEI CALCINATE PRIN PROCEDEUL AMONIACAL

COMUNICAREA a II-a*)

STUDIUL PARAMETRILOR TEHNOLOGICI CE DETERMINĂ CALITATEA SODEI CALCINATE

Ing. A. Kalman, ing. A. Lazăr, ing. I. Hanke, chimist A. Pop, chimist R. Vicol

Pentru stabilirea cauzelor care duc la creșterea conținutului de fier în leșiile ce se prelucrează de-a lungul procesului tehnologic, s-a urmărit influența unor factori care determină creșterea cantității de fier în diferitele faze de fabricație.

În prezentul articol se redau o parte din rezultatele obținute cu ocazia urmăririi acestor factori pe o instalație industrială.

1. Spălătorul gazului de coloană

Construcția tip scruber a acestui aparat nu aduce în general o creștere a cantității de oxid de fier și analizele făcute arată un conținut ce ajunge la cîteva procente de oxid de fier din cantitatea totală de fier a produsului finit.

2. Absorberul

Leșiile ce ies din absorber conțin în mod obișnuit circa 10% față de cantitatea totală de fier admis de standard. S-au observat perioade cînd această cantitate se ridică pînă la de 4 ori.

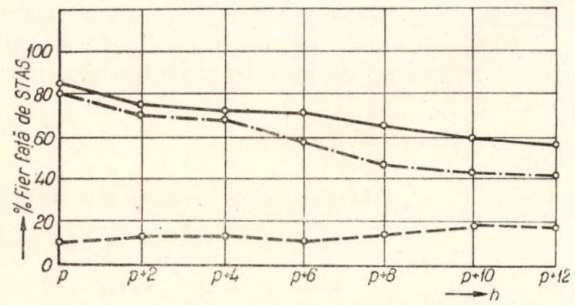


Fig. 1. Variația conținutului în fier în leșiile de la coloanele de absorbție, precarbonatoare și precipitare. Procentul de aer din gaze este redat în fig. 2; schimbul de coloane a fost efectuat la orele $p-2$:

——— % fier în leșia din coloanele de participare;
—·— % fier în leșia din coloanele precarbonatoare;
— — % fier în leșia din coloanele de absorbție.

Analizîndu-se cauzele s-a constatat existența unei cantități neadmise de oxigen în gaze (circa 20% aer față de CO_2). Avînd în vedere construcția aparatului prevăzut cu o suprafață de răcire în jurul a 1 000 m², cantitatea de aer este factorul ce duce la creșterea fierului. Se menționează că o astfel de situație este accidentală în fabricație.

În diagrama 1 este redată situația obișnuită a conținutului de fier, în leșiile de la absorbție.

*) Susținută în cadrul Sesiunii a II-a de Comunicări Științifice ICECHIM, 24—26 aprilie 1958.

De aici se vede că procentul de fier se menține la valoare constantă de circa 15% din totalul existent.

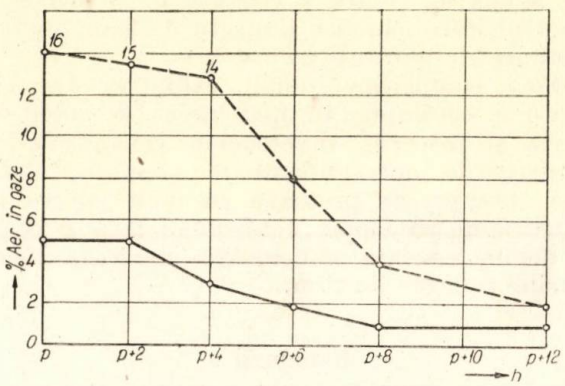


Fig. 2. Varianta % aer în gazele de la calcinatoare și de la cuptoarele de var în intervalul de timp corespunzător diagramei:

— — — % aer în gaze calcinatoare;
——— % aer în gaze cuptoare var.

3. Carbonatarea preliminară

Din analiza leșiilor ce ies din acest aparat se remarcă o creștere substanțială a cantității de fier, neuniformă cu maxime și minime distanțate, situație ce nu se înregistrează la restul aparatelor din fabricație.

În diagrama 1 se redă o situație apropiată de cea normală a leșiilor ce au trecut prin CB (carbonator). Se constată că variația creșterii conținutului de fier este între 25 și 60% din totalul de fier al produsului finit. Situația aceasta este cauzată în special de procentul de aer din gazele cuptoarelor de var care se introduc în precarbonator în partea de jos, sub bundurile de răcire. Influența dăunătoare a oxigenului din gaze este favorizată și de gradul de carbonatare slab al leșiilor din CB. În diagrama 2 se vede că procentul de aer din gazele de la cuptoare a variat între 1 și 5%, ceea ce a dus la creșterea conținutului de fier amintit mai sus.

Creșterea conținutului de aer din gaze duce uneori la atingerea unor valori de fier cu totul nenormale, influențînd nefavorabil calitatea sodei.

În diagrama 3 se arată variația coținutului de fier în leșia de la CB în funcție de procentul de aer din gazele cuptoarelor de var. Diagrama arată că la creșterea conținutului de aer la

25%, conținutul de fier atinge 120%, depășind prevederile STAS-ului.

Studiile făcute asupra CB-ului au arătat și influența modului cum este reglată funcționarea acestui aparat.

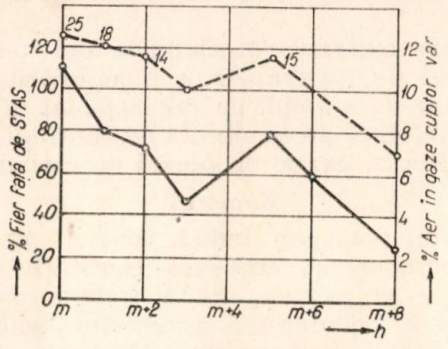


Fig. 3. Variația conținutului de fier în leșia de la precarbonatoare, în funcție de % aer din gazele de la cuptoarele de var:
— — % fier față de STAS;
– – – % aer în gaze cuptoare var.

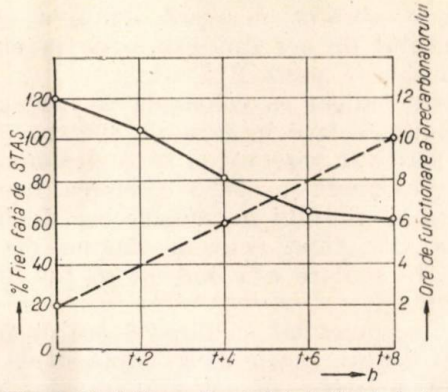


Fig. 4. Variația conținutului de fier în leșia de la precarbonatoare depinzînd de timpul de funcționare:
— — % fier față de STAS;
– – – % ore de funcționare a carbonatorului.

Se constată că în primele ore de funcționare cantitatea de fier este mărită. În diagramă se observă variația conținutului de fier în leșia de la CB depinzînd de timpul de funcționare a acestuia. Un factor important care contribuie la aceasta este perioada de rezervă la care se supune coloana înainte de a trece la spălare.

4. Coloanele de carbonatare-precipitare

În general, și aici are loc o creștere a conținutului de fier în leșie. Factorul determinant este tot conținutul de oxigen din gazele ce intră în aparat (gazele de la cuptoarele de var și calcinatoarele rotative).

În diagrama 5 se redă variația conținutului de fier în leșiile de la coloanele de precipitare în funcție de procentele de aer din gaze. Se vede că vîrfurile conținutului de fier sînt legate de valorile maxime ale procentului de aer din gazele de la cuptoarele de var și calcinatoare.

Scăderea conținutului de aer din gaze duce la micșorarea cantității de fier din leșie.

Din diagrama 6 se vede creșterea conținutului de fier din coloanele de precipitare față

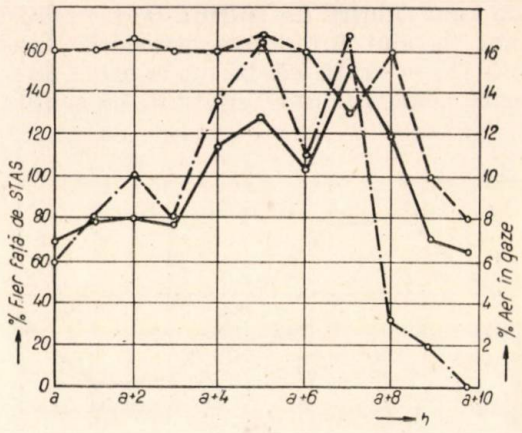


Fig. 5. Variația conținutului de fier în leșiile de la coloanele de precipitare, în funcție de % aer din gaze:
— — % fier față de STAS;
– – – % aer în gaze cuptoare var;
—·— % aer în gaze calcinatoare.

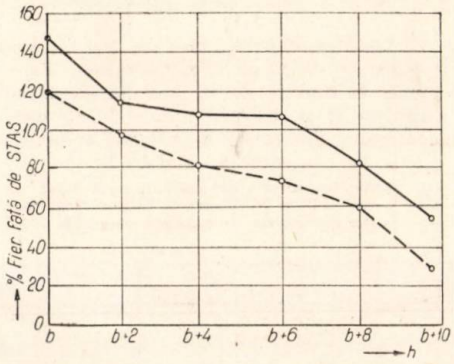


Fig. 6. Variația conținutului de fier în leșiile de la coloanele de precipitare în funcție de % fier inițial cu care vine leșia de la precarbonatoare:
— — % fier față de STAS leșia din coloanele de precipitare;
– – – % fier față de STAS în leșia de la precarbonatoare.

de cantitatea de fier ce vine de la CB. În diagrama 7 curbele redate oglindesc creșterea cantității de fier A.B.S.B. — CB și CL. Se constată diferența mare între cantitatea de fier din saturator și carbonator. De asemenea, cantitatea de fier din CB și CL depășește mult prevederile standard-ului, ca urmare a compoziției necorespunzătoare a gazelor redată în diagrama 8.

Creșterea conținutului de fier în leșiile din carbonator are loc mai ales cînd țevile de răcire sînt confecționate din oțel obișnuit. De aceea mai indicat ca material pentru construcția țevilor este fonta care conține 0,5% Ni, 0,4%Mg și 3,3% C. Țevi construite din asemenea material funcționează pînă la 8 ani [1]. Rezultate și mai bune se obțin cu țevile construite din oțeluri inoxidabile.

Ca rezultat al coroziunii are loc defectarea țevilor de răcire și în același timp impurificarea sodei cu oxid de fier. Pentru prevenirea corodării, se adaugă în saramură cantități mici de sulfură de sodiu. Suprafața metalică se acoperă cu un strat subțire de sulfură de fier care protejează metalul împotriva corodării. În literatură [1] se arată că la unele uzine de sodă, în urma adăugării unei cantități de sulfură de

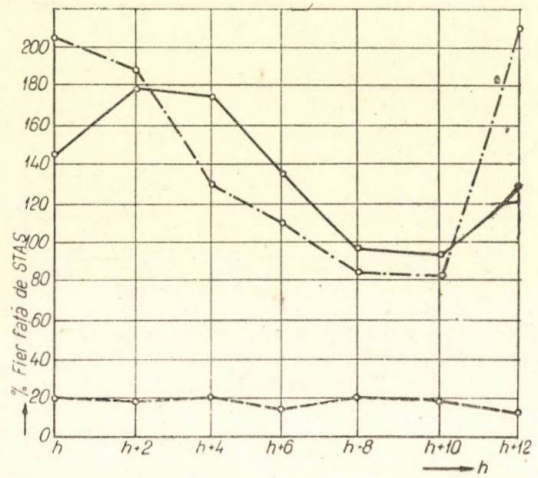


Fig. 7. Variația conținutului de fier în leșiile de la coloanele de absorbție, precarbonatoare și precipitare în funcție de % aer din gaze (redat în diagrama 8) și de timpul de funcționare a carbonatorului. Schimbul de coloane a fost efectuat la orele h—2 și h+2 :

——— % fier în leșie din coloanele de precipitare;
—·— % fier în leșie din coloanele de precarbonatoare;
— — — % fier în leșie din coloanele de absorbție.

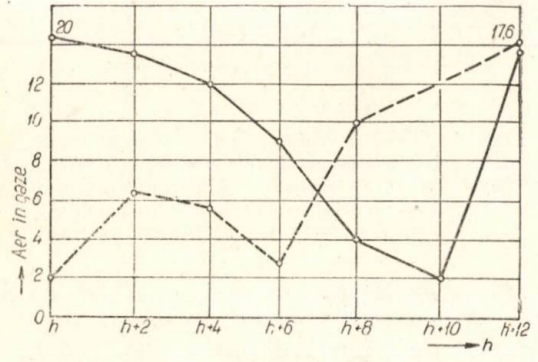


Fig. 8. Variația % aer în gazele de la calcinatoare și de la cuptoarele de var în intervalul de timp corespunzător diagramei 7 :

——— % aer în gaze cuptoare var;
— — — % aer în gaze calcinatoare.

sodiu de 1,5—2,0 kg/t sodă, s-a reușit să se reducă conținutul de Fe_2O_3 de la 195 la 31 g/t sodă. În alte părți se folosește apă amoniacală de la cocserii, care conține NH_3, H_2S și CO_2, precum și mici cantități de impurități organice în special de structură ciclică [3]. Conform GOST 647-41, o astfel de apă amoniacală conține circa 19% NH_3, 80—120 g/l CO_2, 20—80 g/l H_2S și peste 1 g/l impurități organice.

După părerea unor autori [3] nu este de dorit utilizarea în industria sodei a amoniacului sintetic, deoarece H_2S și sulfurile conținute în apele amoniacale de la cocserii împiedică corodarea aparaturii. Cu toate acestea, în cazurile cînd nu se dispune de apă amoniacală de la cocserii, uzinele sînt nevoite să utilizeze amoniac sintetic. În acest caz se adaugă în special Na_2S.

Pentru evitarea coroziunii se mai indică ca, în cazul de întrerupere a funcționării uzinei, coloanele să se umple cu gaz inert, iar în timpul funcționării să nu se admită un conținut ridicat de oxigen în gazele de bioxid de carbon.

Concluzii

Studiul prezentat indică factorii importanți care influențează creșterea cantității de fier din leșie și asupra cărora trebuie orientată atenția în conducerea procesului tehnologic, spre a evita obținerea unui produs ce nu s-ar încadra în prevederile STAS-ului.

Pe baza studiului efectuat se pot face următoarele recomandări care se indică în scopul obținerii unui produs de calitate :

a) Este absolut necesară evitarea creșterii conținutului de aer din gazele de la cuptoare și calcinatoare peste 2% aer.

b) Este indicat ca coloanele de carbonatare-precipitare ce trec în faza de spălare (CB) să nu fie lăsate în rezervă, ci să treacă imediat la spălare, evitîndu-se astfel creșterea foarte accentuată a fierului în primele ore de funcționare ca CB. Cînd coloana rămîne în repaus înainte de spălare este indicat să fie umplute cu gaz inert.

c) De recomandat ca după 6 ore de funcționare a CB-ului, gazele de la cuptorul de var să nu intre în partea de jos a aparatului, ci deasupra bundurilor de răcire pentru a evita corodarea țevilor care are loc în special după curățirea crustelor de bicarbonat. Acest mod de lucru este aplicat curent în uzinele de sodă din U.R.S.S.

d) Pentru protejarea suprafeței interioare a aparaturii și evitarea creșterii conținutului de fier în leșii, se recomandă, conform datelor din literatură, dozarea de cantități mici de sulfură de sodiu (circa 2 kg/t sodă) sau folosirea apelor amoniacale rezultate de la cocserii ce conțin cantități corespunzătoare de sulfuri.

e) Trebuie examinată oportunitatea tehnico-economică a confecționării țevilor de răcire din material inoxidabil sau acoperirea cu straturi protectoare adecvate suprafețelor acestor țevi.

La interpretarea rezultatelor obținute pe instalația industrială și redactarea lucrării am fost ajutați și de tov. ing. V a l e r i a I o n e s c u, *căreia îi exprimăm mulțumiri pe această cale. De asemenea, se aduc mulțumiri colectivului de muncitori și tehnicieni de la UPSOM care au ajutat la realizarea lucrărilor. Lucrarea a fost preluată de către tov. ing. A.* B e r c z e l e r *care, în cadrul laboratorului de cercetări UPSOM, a urmărit în special efectul pozitiv al sulfurilor conținute în apele amoniacale de la cocserii, obținînd rezultate bune.*

Bibliografie

1. Cernov V., *Fabricarea sodei calcinate*, Moscova, 1956.
2. Goldstein I., *Fabricarea sodei*, Moscova, 1942.
3. Mikulin G. I. şi Poliakov I. K., *Distilaţia în industria sodei*, Leningrad, 1956.
4. Te Pan Go, *Fabricarea sodei*, Moscova, 1948.

DISCUŢII

În cadrul discuţiilor au luat cuvîntul tov. A. ing. Berczeler, *şeful laboratorului de cercetări de la UPSOM, tov. prof.* M. Renert *de la Institutul Politehnic Bucureşti, tov. ing.* A. Berczeler *a arătat că încercările ce le-a făcut cu utilizarea apelor amoniacale de la cocserii ce conţin diverse sulfuri au dat rezultate bune. S-a format o peliculă protectoare de sulfură de fier ce împiedică coroziunea. Se ajunge de asemenea la bicarbonat feros solubil ce trece în leşia de filtru, bicarbonatul de sodiu brut fiind de calitate corespunzătoare.*

Tov. adjunct al ministrului, ing. A. Constantinescu, *a arătat că colaborarea între ICECHIM şi UPSOM a fost fructuoasă, obţinîndu-se rezultate bune în privinţa îmbunătăţirii calităţii sodei.*

HIDROCARBURI POLICICLICE CANCERIGENE

N. Voiculeţ
Cercetător Institutul Oncologic

De foarte mult timp, apariţia cancerului a fost considerată ca fiind legată de acţiunea substanţelor chimice. Percival Pott *(1775) observă o incidenţă crescută a cancerului de scrot la coşari, atribuind-o unei particularităţi a funinginei. Confirmarea este adusă de* Passay *(1922) care reproduce experimental cancerul cutanat folosind extractul de funingine.*

Volkmann (1875) descoperă o tumoare a pielii la lucrătorii din industria petrolului şi a parafinei. În 1887, se pune în evidenţă primul cancer al pielii în industria textilă, încriminîndu-se contactului pe care l-ar fi avut lucrătorii cu uleiurile folosite la ungerea maşinilor.

Odată cu dezvoltarea marii industrii chimice, frecvenţa tumorilor maligne înregistrează o creştere simţitoare.

Observarea acestor cancere profesionale a condus la încercări de a reproduce experimental tumori la animale, folosindu-se ca agenţi aceşti produşi industriali.

Yamagiwa şi Ichikawa (1915) reuşesc prin badijonări repetate, cu gudron, să obţină cancerul cutanat. Gudronul fiind un amestec complex, s-a căutat izolarea şi identificarea fracţiunilor responsabile de activitatea cancerigenă.

Mayneord şi Hieger (1927—1930) descoperă că produsul activ are un spectru de fluorescenţă asemănător hidrocarburilor policiclice. Cercetările întreprinse au culminat cu izolarea hidrocarburii pure din gudron, 3—4 benzpirenul, care lămureşte misterul acţiunii cancerigene a gudronului. Din acest moment, numeroase substanţe mai mult sau mai puţin active au fost identificate sau sintetizate (peste 700).

În afară de hidrocarburile policiclice, activitate cancerigenă mai manifestă o serie de compuşi azoici, stilbenici sau chiar compuşi sau elemente anorganice.

Cercetările pentru identificarea factorilor responsabili de activitatea cancerigenă a gudroanelor au condus la intensificarea studiului hidrocarburilor policiclice. Importanţa deosebită pe care o prezintă această clasă de hidrocarburi este legată şi de rolul ei istoric, pe care l-a avut în descoperirea substanţelor chimice pure cu activitate cancerigenă.

În literatura de specialitate s-au acumulat, în ultimii 30 de ani, date abundente cu privire la structura şi mai ales la relaţia ce există între acestea şi activitatea lor patologică. Însă problema apariţiei cancerului nu a fost încă elucidată, deoarece existenţa factorilor multipli care conduc la acelaşi efect au complicat problema [18]. Warburg arată că după cum ciuma este produsă de cauze diferite : arşiţă, insecte, şobolani, dar numai de un singur factor : bacilul pestei, tot aşa sînt cauze diferite şi în cancer : hidrocarburi, uretan, arsen, radiaţii, presiune etc., dar cu existenţa unui factor comun în care se încorporează toţi agenţii cancerigeni [17].

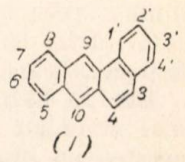
În mod esenţial, hidrocarburile se manifestă prin producerea de tumori locale, într-un număr de organe, la diferite specii animale. Componentele cele mai active din această clasă sînt cancerigene în doze foarte mici, producînd tumori după o perioadă de latenţă relativ scurtă [14].

Pentru a face un studiu sistematic şi oarecum cuprinzător al hidrocarburilor policiclice, se va analiza activitatea cancerigenă în funcţie de complexitatea structurii lor.

A. Hidrocarburi aromatice policiclice nesubstituite

Numărul hidrocarburilor policiclice nesubstituite care manifestă o activitate cancerigenă este restrîns (tabela 1). Moleculele hidrocarburilor aromatice formate din mai puţin de patru nuclee sînt practic inactive. Activitatea cancerigenă apare la moleculele formate din 4—6 nuclee benzenice.

Capul de serie din grupul hidrocarburilor tetraciclice este 1,2 - benzantracenul (I). Activitatea sa cancerigenă, de altfel foarte slabă, a fost demonstrată abia în 1951 de către Steiner şi Folk [15].



(I)

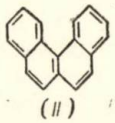
Tabela 1

Nr. de ordine	Compusul	Activitatea
I	1,2-benzantracen	+
II	3,4-benzfenantren	+
III	naftacen	—
IV	crizen	—
V	piren	—
VI	trifenilen	—
VII	3,4-benzpiren	++++
VIII	1,2,5,6-dibenzantracen	++
IX	1,2,3,4-dibenzfenantracen	+
X	1,2,7,8-dibenzantracen	+
XI	1,2,5,6-dibenzfenantren	+
XII	1,2-benzpiren	—
XIII	1,2-benznaftacen	—
XIV	pentacen	—
XV	pentafen	—
XVI	1,2,3,4-dibenzantracen	—
XVII	picen	—
XVIII	3,4,5,6-dibenzfenantren	—
XIX	2,3,7,8-dibenzfenantren	—
XX	2.3,5,6-dibenzfenantren	—
XXI	perilen	—
XXII	1,2,3,4-dibenzpiren	+++
XXIII	3,4,8,9-dibenzpiren	++++
XXIV	3,4.6,7-dibenzpiren	
XXV	3,4 (nafto 2′,3′) piren	—
XXVI	1,2,6,7-dibenzpiren	—
XXVII	9,10-dimetilbenzantracen	—
XXVIII	1,2,3,4,5,6-tribenzantracen	—
XXIX	1,2,7,8-dibenznaftacen	—
XXX	1,2,9,10-dibenznaftacen	—
XXXI	1,2 (antra 1′, 2′) antracen	—
XXXII	1,2 (antra 2′, 1′) antracen	—
XXXIII	1,2 (fenantra 2′—3′) antracen	—

Gradul de activitate al hidrocarburilor fiind în funcție de procentajul și de perioada de apariție a tumorii, se consideră ca:
- inactive —
- slab active +
- moderat active ++
- puternic active +++
- foarte puternic active ++++

Importanța acestei hidrocarburi reiese nu numai din faptul că scheletul ei se regăsește în majoritatea compușilor cancerigeni foarte activi, ci și prin faptul că ea posedă o proprietate fizică care a avut un rol considerabil în descoperirea primelor hidrocarburi cancerigene. Această constatare a determinat orientarea cercetătorilor spre hidrocarburile cu schelet antracenic.

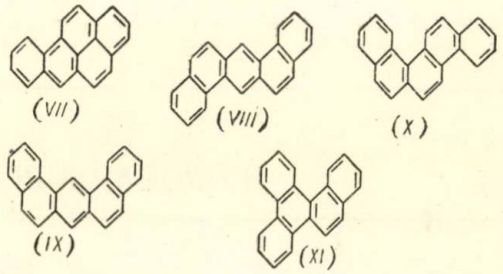
Dintre ceilalți cinci compuși posibili tetraciclici, numai 3,4-benzfenantrenul (II) manifestă activitate cancerigenă.



(II)

În grupul de molecule pentaciclice, a cărei dimensiune moleculară pare să fie optimă activității, acțiunea cancerigenă variază de la puternic activ la inactiv.

Din 15 hidrocarburi posibile (VII-XXI) numai cinci au manifestat acțiune patologică și acestea cu intensitate diferită: 3,4-benzpirenul (VII) foarte activ, 1,2,5,6-dibenzantracenul (VIII) moderat activ, 1,2,5,6-dibenzfenantrenul (X) și 1,2,3,4-dibenzfenantrenul (XI) slabi activi și 1,2,7,8-dibenzantracenul (IX) foarte slab activ, restul dovedindu-se lipsite de activitate (XII-XXI) [12].

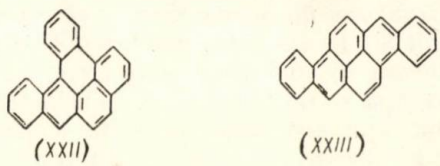


(VII) (VIII) (X) (IX) (XI)

Hidrocarbura cu activitatea cea mai mare este 3,4-benzpirenul, care, de altfel, este singura hidrocarbură cancerigenă care a fost izolată din gudronul de huilă și recent pusă în evidență în gudronul provenit de la tutun și hîrtia de țigară [3, 10]. Acest fapt explică incidența mare a cancerului pulmonar în rîndurile fumătorilor. Structural 3,4-benzpirenul poate fi considerat ca fiind un derivat fie al pirenului, prin grefarea unui ciclu benzenic în poziția 3,4, fie al 1,2-benzantracenului prin grefarea în poziția 1,9. Grefarea în poziția 1,9 apare ca superioară grefării în poziția 5,6 din punct de vedere al activității cancerigene, deoarece 1,2, 5,6-dibenzantracenul manifestă o activitate de două ori mai mică decît 3,4-benzpirenul.

3,4-benzpirenul constituie o excepție la regula pozițiilor 5,6, care de altfel este favorabilă potenței cancerigene, și aceasta Barry și Cook o atribuie sistemului de cicluri aromatice mult mai condensate.

Experimentările efectuate cu compuși hexaciclici au demonstrat că din 12 hidrocarburi (XXII-XXXIII) folosite, numai două manifestă o activitate cancerigenă: 1,2,3,4-dibenzpirenul (XXII) și 3,4,8,9-dibenzpirenul (XXIII).



(XXII) (XXIII)

Mărirea complexității moleculare prin grefarea de cicluri benzenice la hidrocarburile hexaciclice conduce la substanțe practic inactive din punct de vedere al activității cancerigene.

B. Hidrocarburi aromatice policiclice substituite

Derivați metilați

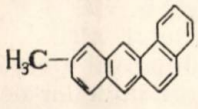
Derivații metilați prezintă cea mai importantă grupă din hidrocarburile policiclice cancerigene substituite. Grefarea metilului pe

hidrocarburi, pe lîngă faptul că dă naştere la o mare varietate de compuşi (tabela 2), dar prezenţa lui, pe anumite poziţii ale ciclului policiclice, determină fie apariţia unei activităţi cancerigene, fie o exacerbare a activităţii existente în molecula iniţială.

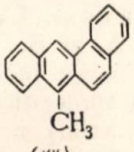
Tabela 2

Nr. de ordine	Compuşi	Activitate	
		prin badijonare	prin injecţie
	1,2-benzantren	—	
I	1'-metil	—	
II	2'-metil	—	
III	3'-metil	—	
IV	4'-metil	—	
V	3 -metil	+	++
VI	4 -metil	+	++
VII	5 -metil	++	++
VIII	6 -metil	+	
IX	7- metil	+	+
X	8 -metil	+	
XI	9 -metil	++	+++
XII	10-metil	+++	++++
XIII	1',10-dimetil		—
XIV	2',6-dimetil	—	—
XV	2',7-dimetil	—	
XVI	3',6-dimetil	—	
XVII	3,7-dimetil	—	
XVIII	3,9-dimetil		—
XIX	4,9-dimetil		+++
XX	4,10-dimetil		++
XXI	5,6-dimetil	+++	
XXII	5,8-dimetil		—
XXIII	5,9-dimetil		++++
XXIV	5,10-dimetil		÷+++
XXV	6,7-dimetil	+	
XXVI	8,10-dimetil		+++
XXVII	9,10-dimetil	++++	++++
XXVIII	5,9,10-trimetil	++++	+++
XXIX	6,9,10-trimetil	++++	++
XXX	4,10-dimetilen		+++
XXXI	5,10-dimetilen	++++	++++
XXXII	8,9-dimetilen		++
XXXIII	metil-20-colantren	++++	++++
XXXIV	metil-22-colantren		++++
XXXV	metil-23-colantren		++++

Astfel, din grupa derivaţilor 1,2-benzantracenului monometilat (I-XII) s-au pus în evidenţă poziţiile 5,9 şi 10 care au dat naştere la molecule cu activitate cancerigenă puternică (VII, XI, XII).



(VII)

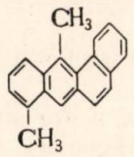


(XII)

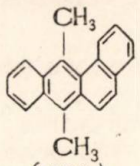
Recent, Lacassagne şi colaboratorii au preparat şi încercat acţiunea 3-metil-perilenului şi metil-1,12-benzperilenului. Primul s-a dovedit inactiv în timp ce 1,12-benzperilenul arată activitate [9].

La derivaţii dimetilaţi (XIII-XXVII) influenţa asupra activităţii este în mod particular favorizată de substituţiile în poziţiile 5,6 şi mai ales în poziţia „mezo" 9,10.

Hidrocarburile cu radicali metil substituiţi în poziţiile 5,6; 5,9; 5,10; 9,10; s-au dovedit a fi foarte puternic active (XXI, XXIII, XXIV, XXVII).



(XXI)



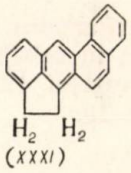
(XXVII)

Este interesant că dacă unul din metili este fixat pe un nucleu lateral, efectul aditiv dispare şi toţi aceşti compuşi sînt inactivi.

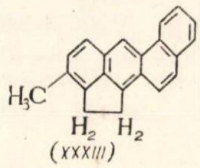
La derivaţii trimetilici, acest efect aditiv se menţine (5,9,10 şi 6, 9, 10-trimetil-benzantracenul) (XXVIII-XXIX).

Creşterea numărului de substituenţi atrage după sine o scădere a activităţii cancerigene.

Substituţia cu radicali metili în poziţiile „mezo" conduc la obţinerea celor mai importante hidrocarburi cancerigene: colantrenii (XXX-XXXII) şi metilcolantrenii (XXXIII--XXXV).



(XXXI)



(XXXIII)

Colantrenul (XXXI) şi 20-metilcolantrenul (XXXIII) prezintă o importanţă deosebită datorită raporturilor lor strînse cu grupul constituenţilor normali ai organismului uman: acizii biliari, hormonii sexuali şi cortico-suprarenali. Astfel, metilcolantrenul poate fi sintetizat plecînd de la unul sau altul din principalii acizi existenţi în bilă. Reacţiile care intervin în această sinteză sînt relativ simple, constînd într-o ciclizare (la carbonii 12—18) şi o dehidrogenare a ciclului în nucleii aromatici (fig.A).

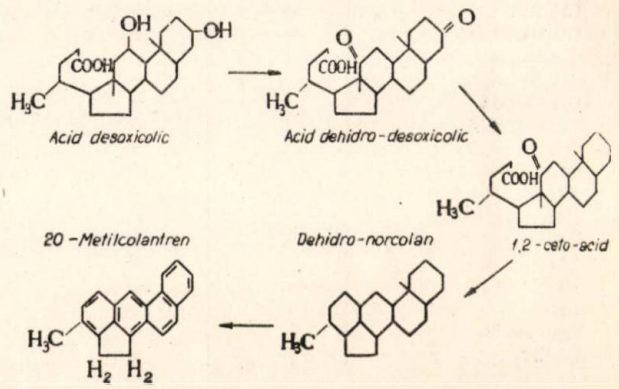


Fig. A.

Dacă organismul este capabil de a realiza şi se ştie, din studiul hormonilor sexuali, că el poate dehidrogena cicluri, nimic nu se opune de a admite geneza în organism a compuşilor cancerigeni de tipul metilcolantrenului, plecînd de la acizii biliari şi de la substanţa lor de bază : colesterolul [2].

Derivaţi heterociclici

Prin înlocuirea unuia sau a doi atomi din molecula hidrocarburilor policiclice, se obţin derivaţi heterociclici a căror activitate este nulă. Singurele substanţe care îşi conservă activitatea, însă diminuată, sînt dibenzacridinele : 1,2,5,6,—1,2,7,8 şi 3,4,5,6-dibenzamidina.

Prin înlocuirea a doi atomi de C cu doi atomi de N se obţin dibenzfenazinele, care sînt lipsite de activitate cancerigenă.

Grefarea radicalilor metilici pe molecula dibenzacridinelor duce, după poziţia de grefare, la derivaţi cu activitate superioară sau inferioară celei iniţiale.

În general, introducerea grupelor polare, pe moleculele policiclice, exercită o influenţă nefavorabilă asupra activităţii cancerigene (—OH, $-OCH_3$, $-NH_2$).

Influenţa altor substituenţi asupra potenţialului cancerigen este arătată în tabela 3, prin comportarea diferiţilor derivaţi ai 1,2-benzantracenului grefaţi în poziţia 10.

Tabela 3

Substituenţi	Activitate	
	prin badijonare	prin injecţie
CH_3	+++	++++
CH_2CN		+
CH_2Cl		—
CH_2SH		+
CH_2OCH_3		—
CH_2OH	++	+++
CH_2OCOCH_3	++	+++
$CH_2OC_2H_5$	+	—
$CH_2N(CH_3)_2$		—
CH_2COOH		—
CH_2COOCH_3	+	+
OH		—
OCH_3		++
NO_2		—
NH_2		+
CN	+	++
SH		+
NCO		+
CHO		++
$CHOHCH_3$		—
$COCH_3$	—	—

După cum arată lucrările lui Heidelberger şi colaboratorii, efectuate cu izotopi radioactivi, organismul animal foloseşte introducerea uneia din aceste grupe polare (—OH) pentru a le detoxica [7].

De asemenea, hidrogenarea hidrocarburilor aromatice, chiar într-o măsură parţială, duce la dispariţia activităţii cancerigene.

Din punct de vedere al activităţii patologice au mai fost studiaţi compuşi, conţinînd nuclee pentagonale, cum sînt : dibenzfluorenii, dibenzcarbozolii şi derivaţi de tip tiofenantrenic.

Activitatea lor cancerigenă variază după structura pe care o prezintă şi după substituţiile care se fac pe nucleu.

Analiza structurală a hidrocarburilor policiclice şi a potenţialului cancerigen a sugerat ideea unei legături între proprietăţile biologice şi structura electronică a acestora, pe care A. şi B. Pullman au fundamentat-o pe principiile moderne ale fizicii şi chimiei [12].

Legătura dintre activitatea cancerigenă şi structura electronică

O. Schmidt a emis primul în 1938, ipoteza existenţei unei legături între structura electronică şi proprietatea cancerigenă a hidrocarburilor aromatice.

Folosindu-se de principiile mecanicii ondulatorii, la interpretarea structurii hidrocarburilor cu legături conjugate, a demonstrat că în norul electronic ce înconjoară ciclul benzenic, se disting două grupe de electroni : grupa electronilor σ, strîns legaţi, localizaţi şi care formează scheletul rigid al legăturilor simple şi, grupa de electroni π, slab legaţi, mobili şi repartizaţi într-un nor unic şi continuu pe toată periferia moleculară. Bazîndu-se pe faptul că electronii π stau la originea diferitelor proprietăţi particulare ale hidrocarburilor cu legături conjugate şi pe faptul că hidrogenarea unei molecule active suprimă activitatea patologică, Schmidt consideră că electronii π ar putea fi responsabili de proprietatea cancerigenă a hidrocarburii aromatice. El stabileşte, pe nucleul antracenic şi fenantracenic, existenţa unor zone, concentrate în electroni mobili capabile să producă modificări structurale la nivelul constituenţilor celulari.

Dacă Schmidt nu a reuşit să fundamenteze teoria sa, ea a constituit totuşi o ipoteză seducătoare care a fost reluată şi dezvoltată de A. Lacassagne, R. şi P. Daudel, A. şi B. Pullman şi alţii.

Aplicarea mecanicii ondulatorii (metoda orbitelor moleculare, evaluarea indicilor de structură statici) şi a mecanicii cuantice (determinarea indicilor dinamici) a permis stabilirea unei legături precise între structura electronică şi activitatea cancerigenă a compuşilor organici.

Daudel şi Pullman pun în evidenţă, cu ajutorul diagramelor moleculare, ţinînd seamă şi de factorii energetici neglijaţi pînă atunci, existenţa a două regiuni particulare încărcate : regiunea mezofenantrenică (*I*) pe

care o denumesc regiunea *K* şi regiunea mezoantracenică (*II*), denumită regiunea *L*. Regiunea *K* este caracterizată prin cel mai mare indice de legătură mobil şi printr-o reactivitate mărită în reacţiile de substituţie, iar regiunea *L* printr-un indice de valenţă ridicat şi printr-o reactivitate chimică mărită în reacţiile de adiţie (fig. 1).

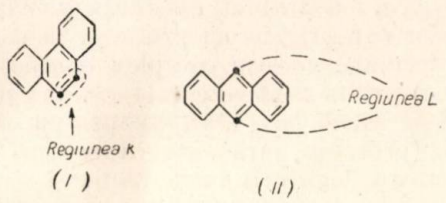


Fig. B.

Analizînd rezultatele obţinute, ei constată o legătură intimă între activitatea patologică şi regiunea *K*, precum şi existenţa unui prag de cancerizare, situat între anumite limite ale valorii indicilor electronici. Din studiul întreprins asupra hidrocarburilor policiclice nesubstituite, s-au putut stabili condiţiile necesare activităţii patologice a moleculelor :

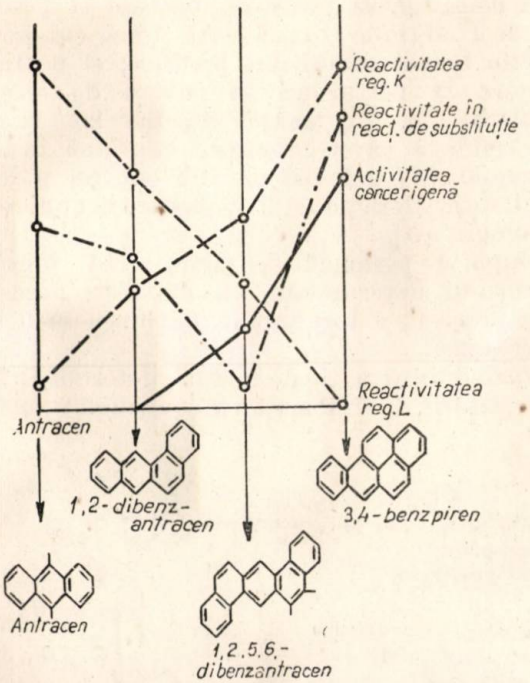


Fig. 1. Corelaţia între reactivitatea regiunii *K* şi *L* şi activitatea cancerigenă (Pullman A şi B).

1. Activitatea cancerigenă a unei hidrocarburi este determinată de prezenţa în moleculă a unei regiuni *K*, al cărei indice complex (E.O.P. + E.P.C. min.) este inferior sau egal cu 3,31 β.

2. Dacă molecula conţine o regiune *L*, este necesar ca indicele complex (E.P.P. + E.P.C. min.) al regiunii să fie superior sau egal cu 5,66 β (tabela 4).

Pe baza indicilor complecşi, putem să interpretăm prezenţa sau absenţa activităţii compuşilor organici enumeraţi în tabela 4, în felul următor :

Tabela 4

Nr. de ordine	Compusul	E.O.P. + E.P.C. minim	EPP + EPC minim	Activitate
I	antracen	3,43	5,38	—
II	fenantren	3,36	—	—
III	naftacen	3,33	5,25	—
IV	trifenilen	3,81	—	—
V	3,4,6,7-dibenzpiren	3,34	—	
VI	1,2-benznaftacen	3,20	5,25	—
VII	pentacen	3,27	5,03	—
VIII	1,2,3,4-dibenzantracen	3,51	5,67	—
IX	1,2,5,6-dibenzantracen	3,30	5,69	++
X	1,2,7,8-dibenzantracen	3,31	5,66	+
XI	3,4-benzpiren	3,23	—	++++
XII	1,2,3,4,-dibenzpiren	3,24	—	+++
XIII	3,4,8,9-dibenzpiren	3,17	—	++++

E.O.P. = energie de ortopolarizaţie caracteristică pentru regiunea *K*.
E.P.C. minim = energie de polarizaţie a carbonului pus în joc.
E.P.P. = energia de parapolarizaţie caracteristică pentru regiunea *L*.

1. Absenţa activităţii compuşilor (I) şi (IV) se datoreşte atît prezenţei unei regiuni *K* insuficient active, cît şi a unei regiuni *L*, defavorabile.

2. Absenţa activităţii în compuşii (II, V, VIII) se atribuie prezenţei în molecule a unei regiuni *K* insuficient active.

3. Absenţa activităţii în compuşii (IX-XII) se datoreşte prezenţei unei regiuni *L*, defavorabile.

4. Dibenzantracenii (XIII şi XIV) satisfac ambele condiţii la limită. Posibilitatea de apariţie a activităţii în aceşti compuşi s-a creat prin ataşarea nucleului benzenic la sistemul antracenic, care creşte reactivitatea regiunii *K* şi o diminuează pe cea a regiunii *L*.

5. Activitatea puternic cancerigenă a compuşilor (XV—XVII) se datoreşte prezenţei pe moleculă a unei regiuni *K* foarte reactive şi a lipsei regiunii *L*.

Interpretarea cu succes a activităţii altor substanţe şi, îndeosebi, a derivaţilor substituiţi, a constituit o confirmare a teoriei. La derivaţii metilaţi ai hidrocarburilor se constată un paralelism frapant între potenţialul cancerigen şi efectul inductiv creat de substituţiile făcute, în anumite poziţii, asupra regiunii *K* (tabela 2, derivaţii metilaţi).

Potenţarea activităţii unei molecule poate fi determinată şi printr-un efect de împiedicare steric, obţinut prin grefarea substituenţilor pe, sau în vecinătatea regiunii *L* pe care o dezactivează (vezi colantreni şi metilcolantreni).

B o y l a n d, făcînd o analogie cu termenii spectroscopici de cromofori şi auxocromi, consideră regiunea *K*, a cărei prezenţă în moleculă este indispensabilă activităţii — cancerogenoforă — iar substituenţii, cum ar fi metilii, care ar potenţa activitatea — auxocancerogeni.

Indispensabilitatea grupării cancerogenofore a fost pusă în evidență și prin studiul derivaților în care nucleii benzenici au fost înlocuiți cu nuclei tiofenici. Înlocuirea nucleilor ce nu conțin regiunea mezofenantrenică (K) nu influențează activitatea moleculei, pe cînd înlocuirea nucleului al acestei regiuni are drept consecință dispariția activității.

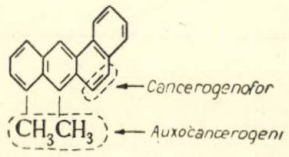


Fig. C.

Teoria electronică a putut fi aplicată cu succes și la interpretarea fenomenelor la care sînt supuse substanțele cancerigene în vivo. Astfel, s-a interpretat și verificat experimental acțiunea substanțelor antagoniste. Dacă se introduce în organism o substanță cancerigenă asociată cu o substanță structural apropiată, se observă un fenomen de scădere a activității cancerigene. L a c a s s a g n e presupune că o substanță necancerigenă cu un indice al regiunii K vecin pragului de cancerizare, introdusă în același timp cu substanța cancerigenă, poate interacționa cu aceasta, împiedicîndu-i acțiunea nocivă.

Un aspect al rezultatelor recente, care confirmă ideea esențială ce stă la baza teoriei electronice a cancerizării chimice, este existența unei interacțiuni între hidrocarbura cancerigenă și receptorul celular proteic (sau alt substrat macromolecular) care ia forma unei veritabile combinații chimice, tocmai datorită reactivității pe care o prezintă regiunea K.

În felul acesta, D a u d e l și P u l l m a n au reușit să stabilească o relație cantitativă între proprietățile biologice și încărcarea electronică a regiunii K, prezentă de altfel la toate substanțele organice active.

Scurte considerații biologice

Una din problemele de importanță majoră în biologia cancerului este cunoașterea mecanismului de apariție a formațiilor neoplazice produse sub acțiunea substanțelor cancerigene. Cunoașterea acestui proces ar constitui, fără îndoială, un sprijin real în elucidarea originei cancerului și în găsirea celor mai eficace mijloace de combatere a lui [4, 13].

În ultimii ani s-au întreprins studii experimentale privind locul, modul de interacțiune cu elementele celulare, precum și transformările metabolice la care sînt supuse substanțele cancerigene și necancerigene în organismul animal. Posibilități și perspective noi au fost deschise prin folosirea moleculelor marcate cu radioizotopi, care permit punerea în evidență a existenței substanței administrate, precum și urmărirea dinamică a proceselor metabolice la care sînt supuse [7]. Spațiul nepermițînd o expunere mai cuprinzătoare a acestor probleme, ne vom rezuma a da cîteva indicații asupra interacțiunii substanței cancerigene cu receptorii celulari.

Cu ajutorul metodelor fizice, biochimice și histologice, s-a stabilit existența asocierii substanțelor cancerigene cu proteina tisulară. Procesul formării acestui complex comportă două faze : *a*) prima fază se caracterizează prin contactul pe care-l face hidrocarbura cu elementul celular (proteina) fără a stabili legături chimice. Perfectarea legăturii între factorul cancerigen și cel celular se face prin legături de valență de ordinul 11, tip Van der Waals, prin intermediul regiunii K; *b*) faza a doua se caracterizează prin apariția complexului, hidrocarbură cancerigenă-proteină și începutul manifestării sale catalitice. El este capabil de a produce enolizarea, racemizarea și proteoliza diferitelor componete celulare [1,6]. Prin proprietatea pe care o posedă de a fotosensibiliza unii compuși, el poate da naștere la peroxizi a căror acțiune toxică este bine cunoscută.

Prin aceste modificări produse, el poate da naștere la perturbări în ritmul de creștere celulară [8]. În țesutul afectat iau naștere noi celule a căror înmulțire continuă în mod autonom [1], scăpînd de sub control și determinînd totodată punctul de plecare al unui reflex patologic [5].

După o perioadă de timp, cînd prezența factorului determinant nu mai este necesară, deci procesul a fost inițiat, acțiunea sa nocivă încetează.

Făcînd abstracție de factorii determinanți ai cancerizării, I. P. P a v l o v consideră tumoarea

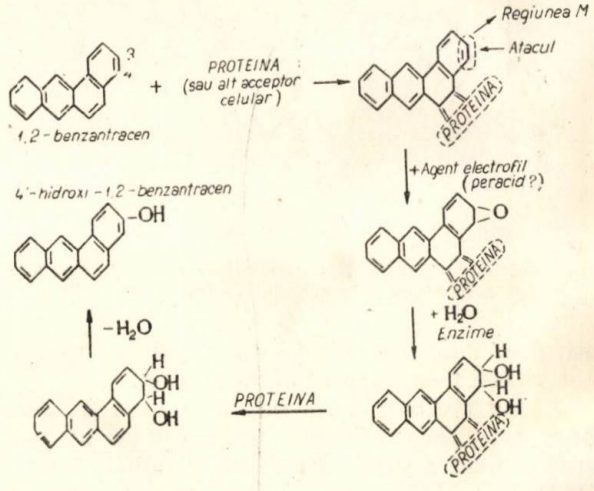


Fig. D.

odată apărută ca „un excitant care provoacă reflexe inhibitorii ce pregătesc terenul pentru creșterea canceroasă" [11].

Această inhibiție se datorește și acțiunii metabolice care se exercită la nivelul substanței cancerigene încă din cursul metabolismului energetic al complexului. Compusul cancerigen este transformat treptat în derivați lipsiți de proprietăți patologice, care spre deosebire de moleculele active sînt rapid eliminați din organism [7].

Studiindu-se posibilitatea formării complexului și a transformărilor metabolice la care este supusă substanța cancerigenă, în procesul dezactivării, s-a observat că modificările nu afectează nici regiunea *L* și nici regiunea *K*. Formarea complexului care duce la blocarea regiunii *K* are drept efect o perturbare a structurii electronice în așa fel încît creează posibilitatea apariției în moleculă a unei noi regiuni reactive. Această regiune, care se află în vecinătatea lui *K*, a fost denumită regiunea *M* și este sediul transformărilor metabolice suferite de molecula activă. În molecula 1,2-bezantracenului, regiunea *M* este situată între carbonii 3′—4′. În consecință, atacul electrofil în cursul metabolizării s-ar face la carbon 3′. Printr-un lanț de reacții, posibile, rezultă un derivat-hidroxilipsit de activitate. În modul acesta sînt metabolizați toți compușii cancerigeni.

Cunoașterea și interpretarea modificărilor produse de agenții cancerigeni în întreg organismul întîmpină mari dificultăți deoarece înțelegerea mecanismului producerii unor modificări metabolice stabile ale întregului organism sînt insuficient cunoscute [4].

Progresele care se fac și chimia ocupă un loc deosebit în această problemă, vor crea posibilități mult mai mari de a putea interpreta procesul de malignizare al țesutului sub influența acestor factori.

Bibliografie

1. Bun-Hoĭ B. N., *Strahlentherapie*, 1957, 37, 26-35.
2. Bergolț V. M., *Probleme de Oncologie*, 1952, 3/77, 20—41.
3. Cardon S. Z., Alvora E. T., Ran H. J., Hitchogk R., *Brit. J., Cancer*, 1956, 10 (3), 485—497.
4. Costăchel O., *Probleme de Oncologie*, 1957, IV/139, 3—33.
5. Cojevnicova E. P., *Arhiv. Patologhii*, 1953, 1, 30—35.
6. Dannenberg H., *Strahlentherapie* 1957, 37, 36—49.
7. Heidelberger C., *Advances in Cancer Research*, 1953, (I) 314-387, Ed. l. rusă.
8. Jelonkin A. V., *Dokladi Acad. Nauk.* S. Biol. 1952, 3.
9. Lacassagne A., Bun-Hoĭ P.N., Zajdela F., *Comunication Acad. de Sciences*, Paris, 1957.
10. Latarjet R. și colab., *Bull. Assoc. fr. pour l'étude du cancer*, 1955, 43 (2), 180—188.
11. Lebedinskaia S. I., Soloviov A. A., *Probleme de Oncologie*, 1952 3/77, 3—9.
12. Pullman A., Pullman B., *Cancérisation par les substances chimiques et structure moleculaire*, 1955, Ed. Masson & Co., Paris.
13. Shabad L. M., *Probleme de Oncologie*, 1949, 12, 5—29.
14. Shabad L. M., *Studii de oncologie experimentală*, 1949, Ed. Acad. Med. U.R.S.S., Moscova.
15. Steiner P. E. și Folk H. L., *Cancer Research*, 1951, 11, 56—60.
16. Voiculeț N., *Hidrocarburi policiclice aromatice cancerigene*. Teză de Stat, 1954, Facultatea de Chimie, București.
17. Warburg O., *Naturwissenschaften*, 1955, 14, 30.
18. Zilber L. A. *Probleme de Oncologie*, 1952, 3/77, 10—19.

FABRICAREA TERMOFOSFAȚILOR MAGNEZIENI

(Prima comunicare)

Ing. E. Ionescu și chim. A. Wohl

Singurul îngrășămînt fosfatic care se fabrică în prezent în țara noastră este superfosfatul. Este bine cunoscut că superfosfatul este un consumator important de acid sulfuric și că sursele mondiale de sulf sînt limitate. La noi în țară, situația este asemănătoare; ca urmare, se pune problema înlocuirii parțiale a superfosfatului cu alte îngrășăminte fosfatice, care nu necesită consum de acid sulfuric. Între substituenții superfosfatului, grupa termofosfaților, adică a îngrășămintelor fosfatice obținute pe cale termică, ocupă un loc de frunte. Producerea termofosfatului magnezian a constituit preocuparea multor țări, luîndu-se în considerare materia primă și sursa de energie locală. Astfel, în timp ce Statele Unite, Republica Democrată Germană și Japonia s-au orientat către folosirea metodei electrotermice, U.R.S.S. și Republica Populară Polonă au mers pe calea topirii în cuptoare metalurgice, cu cocs sau cu gaz de furnal, a apatitei sau a fosforitelor, în amestec cu silicații naturali de magneziu. Studiile efectuate de noi în laborator, în anul 1954/55, în pilot în 1955/56, s-au aplicat semiindustrial în 1956/57 pentru varianta cu cocs. În cele ce urmează, se vor expune rezultatele obținute pînă în anul 1957, la ICECHIM.

Încercări în laborator

Una dintre problemele importante de ordin teoretic, pe care și le-au pus cercetătorii, a fost stabilirea chimismului procesului [1]. Întrucît sistemul fizico-chimic cu componenții P_2O_5—$-CaO-SiO_2-MgO$ nu este studiat, s-a cercetat compoziția fazei solide obținute prin topirea

unui amestec de apatită şi silicaţi de magneziu naturali. S-a stabilit că nu are loc o reacţie chimică între componenţi, deoarece, după răcirea lentă a topiturii, se separau aceiaşi indivizi chimici ca în amestecul iniţial, iar prin răcirea bruscă a acestuia se obţinea o soluţie solidă, o sticlă conţinînd P_2O_5 într-o formă solubilă în reactivi ca soluţia de acid citric 2%.

S-a dovedit, în mod categoric, că nu are loc formarea fosfatului de magneziu ca individ chimic la fabricarea termofosfaţilor magnezieni din apatită şi serpentină. În aceste condiţii, studiul nostru de laborator urma să stabilească experimental o serie de amestecuri între materiile prime, concentrat de apatită de Kola şi serpentină sau dolomită indigenă, care să se topească la temperaturi cît mai joase şi să dea, după răcire bruscă, produse sticloase cu solubilitate maximă a P_2O_5 în soluţie de acid citric 2%. Pentru aceasta, în unele încercări, s-au folosit adaosuri de fondanţi, ca cenuşa de pirită şi nisipul. Legat de condiţiile industriale de obţinere a acestui produs, era necesar să se determine şi alţi parametri tehnologici, ca: timpul de retenţie necesar la temperatura de topire, efectul răcirii topiturii în apă, rezistenţa la coroziune a căptuşelii cuptorului etc. De asemenea, urma să se verifice metoda de analiză a produsului.

Modul de lucru în laborator

Încercările în laborator s-au efectuat cu amestecul de materii prime: concentrat de apatită de Kola, serpentină şi dolomită indigenă, nisip cuarţos şi cenuşă de pirită, luate în astfel de proporţii încît rapoartele între MgO : P_2O_5 şi CaO : SiO_2 să corespundă indicaţiilor din literatura poloneză [2]. După verificarea acestora, s-au efectuat şi alte amestecuri, în care s-au introdus cantităţi variabile de cenuşă de pirită, ca fondant.

Componenţii măcinaţi şi omogenizaţi s-au încălzit în creuzete de porţelan, cuarţ, grafit şi şamotă, într-un cuptor electric cu bare de silită, la temperaturi de 1 300—1 350°C, după care s-au răcit brusc în apă.

Amestecurile cu dolomită, mai greu fuzibile, nu au dat rezultate concludente pe această cale, obţinîndu-se amestecuri de produs topit şi sinterizat. Pe de altă parte, materialele creuzetelor au reacţionat uneori cu şarja, impurificînd-o. S-a procedat, deci, într-o a doua serie de încercări de laborator pe altă cale, şi anume: pastilarea amestecului de materii prime prin presare şi topirea pastilelor la flacără oxiacetilenică, cu prinderea topiturii direct în apă. Produsele obţinute în încercările de laborator, măcinate la o fineţe sub 0,15 mm, s-au analizat pentru conţinutul în P_2O_5 total şi P_2O_5 solubil în acid citric 2%, ceea ce a permis stabilirea randamentelor de conversie:

$$\frac{P_2O_5 \text{ solubil}}{P_2O_5 \text{ total}} \times 100$$

În tabela 1 se dă analiza materiilor prime folosite (componenţii principali) în încercările de laborator.

Tabela 1

ANALIZA MATERIILOR PRIME FOLOSITE ÎN ÎNCERCĂRILE DE LABORATOR

Componenţi	Concentrat de apatită de Kola	Serpentină	Dolomită	Nisip	Cenuşă de pirită
SiO_2	1,12 — 2,91	36,53 — 36,14	3,92	96,19 — 96,0	7,80
Fe_2O_3	3,78 — 1,35	12,30 — 12,50	1,40	2,00	71,50
Al_2O_3		2,80 — 3,43	0,47	2,00	3,70
CaO	51,20 — 50,80	1,12 — 1,56	30,27	—	—
MgO	—	40,50 — 41,03	20,29	—	—
P_2O_5	38,10 — 38,50	—	—	—	—

În tabela 2 se prezintă o parte dintre rezultatele din laborator, care au permis alegerea reţetelor optime pentru încercările ulterioare în pilot. Din rezultatele obţinute în laborator s-au tras următoarele concluzii:

Pentru *amestecurile cu serpentină*:

a) randamentele de conversie sînt mai mari în cazul unor rapoarte MgO : P_2O_5 mai mari (compararea probelor 1 şi 4);

b) temperatura de 1 350°C este suficientă pentru obţinerea unor randamente de conversie ridicate, în cazul unui timp de retenţie de 1/2 oră (probele 1, 3 şi 4);

c) randamentul de conversie scade cu micşorarea timpului de retenţie (compararea probelor 1 şi 2);

d) amestecurile cu adaosuri de fondant (proba 8 faţă de proba 1 şi 6 şi proba 9 faţă de 5) dau randamente de conversie mai ridicate în anumite limite, după depăşirea cărora adaosurile devin defavorabile (proba 10 faţă de proba 6).

Pentru *amestecurile cu dolomită*:

a) în cazul încălzirii la 1 300°C fără adaos de fondant, randamentele de conversie au atins valori foarte diferite, care nu au fost reproductibile datorită topirii incomplete a probelor;

b) în cazul încălzirii la o temperatură superioară (flacără oxiacetilenică), diferenţele între randamentele de conversie — în cazul amestecurilor cu şi fără fondant — au fost relativ mici şi nu au urmat o regulă precisă. La ambele feluri de amestecuri (cu serpentină şi cu dolomită), s-a constatat o tendinţă de reducere a fosfaţilor în prezenţa silicei la temperaturi înalte, puse în evidenţă prin diferenţele negative între conţinutul de P_2O_5 total calculat şi cel găsit la analiză (probele 5—14). În condiţii reducătoare, au loc procese asemănătoare celor de la fabricaţia fosforului şi a anhidridei fosforoase; prezenţa Fe_2O_3 care se reduce la FeO şi, în condiţii puternic

Tabela 2

CONDIȚIILE DE LUCRU ȘI REZULTATELE OBȚINUTE ÎN LABORATOR

Nr. crt.	Compoziția amestecului					Rapoarte molare				Analiza produsului			Randament conversie	Diferența % P_2O_5 total
	apatită	serpentină	dolomită	nisip	cenușă de pirită	$\frac{MgO}{P_2O_5}$	$\frac{CaO}{SiO_2}$	$\frac{FeO}{SiO_2}$	$\frac{CaO}{P_2O_5}$	P_2O_5 total		P_2O_5 solubil		
										calculat	găsit			
1	90	60	—	16,5	—	2,54	1,29	—	—	21,55	26,63	24,40	91,7	—
2	90	60	—	16,5	—	2,54	1,29	—	—	21,55	25,21	20,30	80,5	—
3	90	47	—	14,0	—	1,95	1,59	—	—	23,70	25,55	15,50	60,8	—
4	90	60	—	33,0	15	2,54	0,91	—	—	17,80	24,86	23,30	93,9	—
5	90	60	—	10,0	—	2,50	1,47	0,18	—	22,40	19,70	13,18	66,9	−12,08
6	90	60	—	16,5	—	2,50	1,25	0,16	—	21,55	18,18	16,80	92,3	−15,65
7	90	60	—	33,0	15	2,50	0,87	0,27	—	18,10	17,40	16,65	95,6	− 3,87
8	90	60	—	16,5	15	2,50	1,21	0,37	—	19,80	19,09	18,30	96,0	− 3,59
9	90	60	—	10,0	20	2,50	1,41	0,48	—	19,98	20,50	19,00	92,5	+ 2,60
10	90	60	—	16,5	40	2,50	1,15	0,64	—	17,39	18,33	14,31	78,2	+ 5,20
11	90	—	40	40,0	—	0,82	1,46	0,03	4,24	23,00	18,33	17,68	96,3	−20,30
12	90	—	40	40,0	15	0,82	1,41	0,22	4,24	21,05	20,20	17,85	88,3	− 4,04
13	90	—	40	20,0	30	0,82	2,42	0,67	4,24	21,80	23,00	21,82	95,0	+ 5,50
14	90	—	40	30,0	30	0,82	1,76	0,49	4,24	20,50	21,50	17,58	81,7	+ 4,88

a) Probele 1, 3,4 au fost încălzite pînă la 1 350°C, menținute la această temperatură 1/2 oră și apoi s-au răcit în apă.
b) Proba 2 a fost încălzită treptat pînă la 1 350°C și apoi răcită în apă.
c) Probele 5−14 au fost pastilate și topite la o temperatură ridicată (flacără oxiacetilenică).
d) Pentru a se evita variații în compoziția șarjei prin diferențele de compoziție a materiilor prime, s-au calculat rapoartele molare $MgO : P_2O_5$, $CaO : SiO_2$, $FeO : SiO_2$, $CaO : P_2O_5$.

reducătoare, la Fe metalic, împiedică însă reducerea fosfaților prin blocarea silicei; astfel se explică și diferențele pozitive între P_2O_5 teoretic și cel găsit analitic, pentru probele cu conținut ridicat în cenușă de pirită.

Datele obținute de noi și prezentate în tabela 3 și în fig. 1 pun în evidență dependența diferențelor de P_2O_5, importante din punct de vedere tehnic și economic, de raportul molar $FeO : SiO_2$.

Tabela 3

DEPENDENȚA DIFERENȚELOR ÎNTRE P_2O_5 TOTAL CALCULAT ȘI DETERMINAT ANALITIC DE RAPORTUL MOLAR $FeO : SiO_2$

Nr. probei	$FeO : SiO_2$	$\frac{P_2O_5 \text{ calculat} - P_2O_5 \text{ determinat}}{P_2O_5 \text{ calculat}} \times 100$
11	0,03	−20,30
6	0,16	−15,65
5	0,18	−12,08
12	0,22	− 4,04
7	0,27	− 3,87
8	0,37	− 3,59
9	0,48	+ 2,60
14	0,49	+ 4,88
10	0,64	+ 5,20
13	0,67	+ 5,50

Ținînd seamă de influența acestui raport asupra randamentului de conversie și asupra diferențelor de P_2O_5, se poate afirma că există numai puține amestecuri care corespund unor condiții optime de fabricație.

Aceste amestecuri, care corespund probelor nr. 7, 8, 9, 13 din tabela 2, s-au luat în considerare la încercările în stația pilot efectuate ulterior.

Pentru determinarea rezistenței la coroziune a materialelor refractare necesare căptușirii cuptoarelor industriale față de topitura de termofosfat magnezian, s-au făcut încercări practice comparative pe cărămidă de șamotă, magnezită și cromomagnezită și s-a stabilit că rezistența la coroziune crește în această ordine.

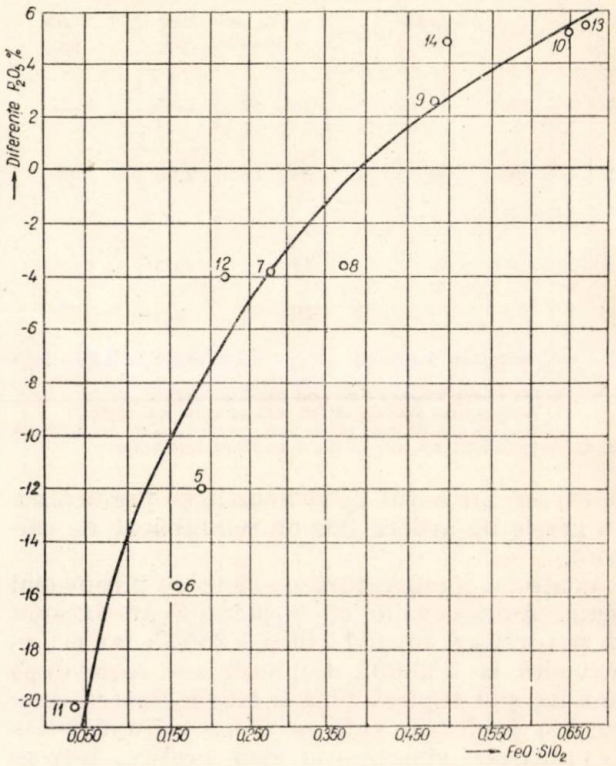


Fig. 1. Dependența diferențelor între P_2O_5 total calculat și determinat analitic din raportul molar $FeO : SiO_2$.

Încercări în pilot

În încercările la scară pilot, s-au folosit materiile prime a căror analiză este indicată în tabela 4.

Amestecurile folosite, corespunzînd probelor cu rezultate optime în laborator, s-au omogenizat într-o betonieră și s-au granulat cu liant

soluție diluată de silicat de sodiu. Granulele rezultate s-au încălzit pînă la topire într-un cuptor rotativ cu funcționare discontinuă, cu diametrul

Tabela 4

ANALIZA MATERIILOR PRIME FOLOSITE ÎN PILOT

Componenți	Concentrat de apatită	Serpentină	Dolomită	Nisip	Cenușă de pirită
SiO_2	0,57	30,50	2,42	90,27	12,50
Fe_2O_3	1,43	8,07	—	1,60	—
Al_2O_3	1,73	2,23	0,90	1,60	72,90
CaO	49,40	0,18	33,74	—	—
MgO	—	37,50	18,20	—	—
P_2O_5	38,00	—	—	—	—

de 1 250 mm și lungimea de 1 600 mm, căptușit prin batere cu un amestec de șamotă și caolinită. Încălzirea se efectua cu gaz metan, injectat axial în cuptor, iar aerul de combustie se preîncălzea cu gazele de ardere într-un schimbător de căldură.

Controlul temperaturii s-a făcut cu pirometrul optic. Amestecurile cu serpentină au început să se topească între 1 240 și 1 250°C, iar cel cu dolomită la 1 280°C. Cuptorul s-a rotit după ce a început topirea pînă la omogenizarea completă a topiturii, care se scurgea după aceea — printr-un jgheab — în vînă subțire, într-un jet de apă, granulîndu-se astfel; parte din topitură se răcea lent pe jgheab.

Rezultatele obținute în încercările pilot sînt prezentate în tabela 5.

Interpretarea rezultatelor și concluzii

Rezultatele obținute în pilotul încălzit cu gaz metan au fost mult inferioare celor din laborator. La data efectuării încercărilor nu se publicaseră studiile roentgenografice asupra structurii termofosfaților magnezieni — citate mai înainte — și se acorda răcirii bruște numai un rol tehnologic.

a) Prin analizele efectuate asupra produsului cu diferite grade dispersie, deci răcit cu viteze diferite, s-a stabilit importanța acestor viteze asupra randamentelor de conversie a P_2O_5. Astfel, produsele răcite brusc au dat randamente de 57, 55 și 63% față de cele răcite lent, care au dat respectiv 33, 30 și 38% (probele 1.1, 2.1, 2.2). S-a confirmat această dependență a randamentelor de modul de răcire și prin retopirea amestecului de bucăți de la 1, 2 și 3 și răcirea bruscă; prin aceasta, randamentul inițial, cuprins între 30 și 38%, s-a ridicat la 79% (proba 5).

S-a controlat această ipoteză și prin retopirea la flacără oxiacetilenică a unor bucăți răcite lent din proba 2.2, obținîndu-se astfel creșterea randamentului de la 38 la 95%, la răcirea bruscă a topiturii.

b) Un alt factor care a influențat randamentele de transformare a fost temperatura la care s-a menținut topitura înainte de răcire. Din tabela 6 rezultă diferențele obținute în cazul încălzirii la temperaturi (medii) diferite.

Se constată că variații relativ mici de temperatură dau, pentru același amestec, diferențe

Tabela 5

CONDITIILE DE LUCRU ȘI REZULTATELE OBTINUTE ÎN PILOT

Nr. amestecului	Nr. șarjei	Compoziția amestecului: apatită	serpentină	dolomită	nisip	cenușă de pirită	Rapoarte molare: MgO/P_2O_5	CaO/SiO_2	CaO/P_2O_5	Temperatura medie în cuptor °C	Analiza produsului: P_2O_5 total calculat	P_2O_5 total găsit	P_2O_5 solubil	Randament de conversie	Diferența % P_2O_5 total	Observații
1	1	90	69	—	10	19	2,65	1,45	3,30	1 310	20,87	17,35	9,85	56,9	—16,9	
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1 320	20,87	17,90	5,86	32,8	—14,2	Buc. de zgură
											20,87	18,81	14,30	75,9	— 9,8	
2	1	90	69	—	34	14	2,65	0,89	3,30	1 300	18,80	18,92	10,51	55,5	+ 0,6	
											18,80	18,03	5,44	30,1	— 4,1	Buc. de zgură
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1 300	18,80	18,78	11,99	63,9	— 0,1	
											18,80	17,01	6,47	38,0	— 4,2	Buc. de zgură
3	1	90	69	—	17	14	2,65	1,25	3,30	1 320	20,60	19,10	10,60	55,0	— 7,3	
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1 400	20,60	19,27	17,29	87,4	— 6,4	
4	1	90	—	38	20	28	0,70	2,60	4,23	1 340	23,00	21,00	6,40	30,6	— 8,7	
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1 370	23,00	20,25	9,67	47,7	—12,0	
5	—	amestec 1+2+3					2,65	0,89—1,45	3,30	1 380	—	18,20	14,49	79,5	—	

a) Din fiecare amestec s-au topit cîte două șarje.
b) Temperaturile indicate au fost citite pe zgura din cuptor.
c) Analizele s-au efectuat atît pe proba medie de zgură granulată, cît și pe probele din bucățile răcite lent pe jgheabul de scurgere, pentru probele 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, iar probele 3.1, 3.2, 4.1, 4.2 și 5 pe fracțiunea sub 1 mm.

Tabela 6

DEPENDENTA RANDAMENTELOR DE CONVERSIE DE TEMPERATURA TOPITURII

Nr. probei	Temperatura medie, °C	Randament de conversie, %
1.1	1 310	56,9
1.2	1 320	75,9
2.1	1 300	55,5
2.2	1 300	63,9
3.1	1 320	55,0
3.2	1 400	87,4
4.1	1 340	30,6
4.2	1 370	47,7
5	1 380	79,5

apreciabile între randamentele de conversie (probele 1.1 și 1.2, 3.1 și 3.2 , 4.1 și 4.2).

De asemenea, se constată că amestecurile cu dolomită dau randamente mult mai mici decît cele cu serpentină, la temperaturi aproximativ egale (proba 4.2 față de 5 și 4.1 față de 3.1).

S-a explicat această comportare a topiturii de termofosfat prin viscozitatea ei mare la temperaturi apropiate de punctul de topire, proprietate care variază mult cu temperatura. S-a stabilit astfel necesitatea unei supraîncălziri a șarjei, sau a unei reduceri la minimum a diferenței de temperatură a topiturii în cuptor și a acelei din momentul răcirii.

c) Pornind de la constatarea că atmosfera din cuptor era oxidantă, s-a căutat să se stabilească dacă aceasta influențează randamentul de conversie. În acest scop s-a determinat proporția de FeO față de conținutul total de oxizi de fier în topitură; s-a retopit în flacără oxiacetilenică (con reducător) una dintre probe și s-a comparat conținutul în FeO și randamentul, cu acela al diferitelor șarje obținute în cuptorul pilot. Din rezultatele obținute, date în tabela 7, se constată că nu există dependență strictă între acești factori.

Tabela 7

DEPENDENTA RANDAMENTULUI DE PROPORTIA DE FeO ÎN TOPITURĂ

Nr. probei	Condiții de lucru	Proporția de FeO, %	Randament de conversie, %
2.2	retopire în flacără reducătoare	91,3	95,4
3.1	topire în cuptor 1 300—1340°C	32,8	55,0
3.2	topire în cuptor 1 400°C	37,0	81,4

S-a tras concluzia că este avantajos să se lucreze în mediu slab reducător, fără ca aceasta să fie o condiție esențială a fabricației.

d) Tot naturii oxidante a atmosferei din spațiul de topire i se pot atribui deosebirile între diferențele de P_2O_5 total între încercările pilot și cele de laborator.

e) Căptușeala de șamotă și caolină a cuptorului a rezistat mai bine la coroziune decît se putea aștepta, pierzînd — totuși — din grosime circa 5 mm după 100 de ore de funcționare. Trebuie, totuși, menționat că această căptușeală nu prezenta o compactitate ideală, ea fiind obținută prin batere manuală.

Încercări semiindustriale

Pentru elucidarea unor puncte neclare din procesul tehnologic și pentru verificarea posibilității de aplicare a acestuia la utilaje industriale existente (cuptoare Piltz și Water Jacket) s-au efectuat experimentări într-un cuptor Piltz de la uzinele Solex, cu următoarele caracteristici constructive: diametrul interior 800/1 070 mm, înălțimea totală 5 000 mm. Creuzetul era căptușit cu cărămidă de cromomagnezită, jacheții răciți cu apă pe o înălțime de 900 mm, iar în rest căptușeala era de cărămidă de șamotă. Încărcarea se făcea cu un schip, iar gazele de ardere se evacuau prin tiraj natural. Aerul pentru combustia cocsului se introducea prin patru guri de vînt, dispuse în cruce, în jacheți.

Șarja, cu compoziția:

90 *p* apatită cu 39% P_2O_5,
65 *p* serpentină cu 30% SiO_2 și 31,4% MgO,
18,5 *p* nisip cu 97,7 % SiO_2 și
16,5 *p* cenușă de pirită cu 70% Fe_2O_3,

se bricheta sub formă de cărămizi normale cu o presă de mînă, după o prealabilă omogenizare într-un colergang. Liantul folosit a fost soluție de silicat de sodiu diluată, care introducea în șarjă circa 1% Na_2O și 2% SiO_2. Brichetele uscate în aer au prezentat o rezistență mecanică suficientă.

Combustibilul folosit pentru topire a fost cocsul metalurgic, cu 10—12% cenușă. Proporția de cocs s-a redus treptat în timpul încercărilor de la 25 la 17 părți pentru 100 părți brichete.

Cantitatea totală de amestec prelucrat a fost de 20 t în prima încercare și de 18 t în a doua încercare.

Alimentarea cuptorului s-a făcut în șarje mixte de cîte 200 kg alcătuite din brichete sparte (bucăți de 40 — 100 mm, dar și praf sub 5 mm) și cocs.

S-au urmărit temperaturile în cuptor, care au variat între 1 450 și 1 500°C și temperatura topiturii la evacuare, care a variat între 1 250 și 1 350°C.

Evacuarea topiturii se făcea la început discontinuu, apoi continuu, cu ușurință la temperaturi de peste 1 300°C și mai dificil la temperaturi inferioare, datorită creșterii viscozității.

S-a urmărit, de asemenea, debitul de aer, măsurat cu un tub Pitot și compoziția gazelor de ardere. Funcționarea cuptorului a prezentat neregularitate la începutul primei încercări, datorită deosebirilor de comportare a topiturii de termofosfat față de zgura „săracă" din metalurgia neferoasă: fluiditate mare, temperatura de topire mai ridicată și necesitatea răcirii bruște. Aceste dificultăți au fost eliminate total la a doua încercare, în care funcționarea a fost continuă.

Pentru a stabili calitatea produsului în funcție de condițiile variabile de lucru (cantitatea de cocs, raport aer-cocs, temperaturi), s-au luat probe din produs la fiecare oră și s-au analizat ulterior atît pentru P_2O_5 total și solubil, stabilindu-se randamentele de conversie, cît și pentru ceilalți componenți.

Rezultatele finale ale încercărilor efectuate în cuptorul Piltz sînt redate în tabelele următoare. Ele au permis verificarea parametrilor de fabricație, evaluarea consumurilor specifice și a prețului de cost la acest tip de utilaje și au

permis începerea unor experimentări agricole pentru stabilirea eficacității și a economicității acestui îngrășământ agricol.

În tabela 8 se indică productivitatea medie a cuptorului în diferitele perioade ale celor două încercări.

Tabela 8

PRODUCTIVITATEA MEDIE A CUPTORULUI ÎN CELE DOUĂ ÎNCERCĂRI

Încercarea nr.	Perioada, ore	Productivitatea t șarjă/h	Raport cocs : brichete %	Randament, conversie, %	Observații
1	4,5	610	25	85	—
	8,0	422	25	90	—
	8,0	870	24	94	—
	8,0	575	20	92	—
	5,0	443	18	91	—
2	3,0	681	18	88	—
	3,0	850	18	90	randament
	3,0	1 190	18	87	proba medie
	3,0	1 132	18	84	„
	3,0	964	18	90	„
	3,0	850	18	90	„

a) Din tabela 8 reiese că productivitatea nu este afectată de reducerea consumului de cocs; variațiile productivității depindeau de viteza de evacuare și de alimentare a cuptorului. De asemenea, randamentele de conversie nu depind de raportul cocs : brichete și nici de productivitatea cuptorului. Ca urmare, zgura se poate evacua practic continuu din cuptor.

b) Analizîndu-se separat granulele de mărimi diferite rezultate din prima încercare, s-a stabilit că randamentele sînt în funcție de dimensiunea granulelor.

S-a pus în evidență, astfel, necesitatea obținerii produsului sub formă de granule foarte mici (sub 3 mm), ceea ce se realizează printr-un raport mărit de apă-topitură pe jgheabul de răcire (tabela 9).

Tabela 9

VARIAȚIA RANDAMENTELOR DE CONVERSIE CU GRANULAȚIA PRODUSULUI

Categoria	Granulația	Compoziția categoriei		Randament conversie
		P_2O_5 total	P_2O_5 solubil	
I	+ 3% pe sită de 3 mm — 1% pe sită de 0,06 mm	18,96	17,21	91,0
II	+ 14% pe sită de 4 mm — 1% pe sită de 0,06 mm	19,11	15,61	81,50
III	+ 68% pe sită de 4 mm 0% pe sită de 0,06 mm	18,38	11,58	63,03

c) Din lucrările anterioare reieșise că diferențele în conținutul total de P_2O_5 pot atinge valori foarte mari și, uneori, au valori pozitive. S-a explicat aceasta prin posibilitatea reducerii oxizilor de fier superiori la oxizi inferiori și chiar la fier metalic. Aceasta înseamnă că diferențele rezultate din simpla calculare și determinare analitică a P_2O_5 reprezintă, de fapt, cumularea efectului a două reacții : reducerea fosforului și aceea a oxizilor de fier, care se compensează parțial. Pierderea efectivă de fosfor se va putea raporta, deci, numai la un alt oxid, care nu suferă reduceri sau oxidări. S-au efectuat determinări de P_2O_5 și CaO la unele probe din brichete și din produse finite și s-au stabilit pierderile relative după formula :

$$\text{Pierderi de fosfor relative} = \frac{\frac{P_2O_5}{CaO}\text{ calculat} - \frac{P_2O_5}{CaO}\text{ determinat}}{\frac{P_2O_5}{CaO}\text{ calculat}} \times 100.$$

În tabela 10 se dau rezultatele acestor determinări.

Tabela 10

CALCULUL PIERDERILOR DE P_2O_5

Încercarea nr.	Nr. și felul probei	Raport $\frac{P_2O_5}{CaO}$		Pierderi relativ. de P_2O_5 %	Observații
		calculat	găsit		
1	Brichete	0,730	0,767	+5,07	
	0 produs fin	0,730	0,725	—0,68	
	1 produs fin	0,730	0,724	—0,82	
	1 produs granule	0,730	0,713	—2,33	
	3 produs granule	0,730	0,690	—5,49	
	6 produs fin	0,730	0,705	—3,42	
	20 produs granule	0,730	0,693	—5,07	
1	Produs mediu	0,730	0,708	—3,01	
2	Produs mediu	0,730	0,726	—0,55	

Din tabela 10 reiese că pierderile de P_2O_5 sînt minime în cazul folosirii cocsului drept combustibil, chiar într-o atmosferă reducătoare și ele scad cu creșterea productivității cuptorului, adică cu reducerea timpului de menținere a topiturii în atmosfera reducătoare (încercarea 2 față de încercarea 1). Această constatare se referă la amestecurile cu compoziția indicată.

d) A doua încercare în cuptorul Piltz semiindustrial a urmărit :

— stabilirea productivității maxime a cuptorului în funcționarea continuă și

— ameliorarea randamentelor de conversie, printr-o răcire mai adecvată a topiturii.

Din datele din tabela 11, se pot constata diferențele între rezultatele obținute în cele două încercări.

Tabela 11

REZULTATELE COMPARATIVE ÎNTRE CELE DOUĂ ÎNCERCĂRI ÎN SEMIINDUSTRIAL

Nr. crt.	Elementele tehnologice	Încercarea I-a	Încercarea a II-a
1	Consum mediu de cocs/t brichete	0,226	0,178
2	Pierderi de P_2O_5 prin reducere, %	—3,01	—0,55
3	Randament de conversie, % (medie)	80,00	89,00
4	Conținut în P_2O_5 total, % (medie)	18,73	19,56
5	Conținut în P_2O_5 solubil, % (medie)	14,83	17,42
6	Productivitatea maximă, în t brichete/h	0,870	1,190
7	Productivitatea maximă, în t brichete/h m^2 secțiune cuptor	1,740	2,380

În tabela 12 se dau consumurile specifice de materiale cum şi consumurile specifice în ipoteza unor pierderi prin antrenare de 10 % şi se evaluează preţul de cost al produsului.

Tabela 12

CONSUMURILE SPECIFICE ŞI PREŢUL DE COST

Denumirea materialului	Consum t/t produs		Preţ unitar lei	Preţ final lei
	teoretic	real		
Apatită	0,479	0,530	170	90
Serpentină	0,345	0,380	150	57
Nisip cuarţos	0,099	0,110	40	5
Cenuşă pirită	0,087	0,096	—	—
Silicat de sodiu	0,063	0,070	373	26
Cocs	0,181	0,200	270	54
			Total materiale	232
Apă răcire m³	—	10 000	0,10	1
Energie kWh	—	27 000	0,40	11
Salarii	—	—	—	15
Amortismente	—	—	—	10
Cheltuieli generale	—	—	—	22
Cheltuieli de fabricaţie	—	—	—	44
			Total utilit. şi cheltuieli	103
Brichetare şi măcinare (evaluat)	—	—	—	135
			Total general	470

Din datele prezentate se evaluează un preţ de cost de 470 lei/t superfosfat magnezian, ceea ce revine la 2 700 lei/t P_2O_5 asimilabil. Acest preţ este comparabil cu cel al superfosfatului şi se referă la un produs cu conţinut de 17,5 % P_2O_5 asimilabil şi 12 % MgO, cu proprietăţi fizice superioare superfosfatului. Stabilirea eficacităţii agricole, a cărei determinare s-a început în anul 1957, va putea da posibilitatea unei comparaţii reale asupra celor două tipuri de îngrăşăminte.

Pe baza datelor obţinute pînă în prezent la staţiunile experimentale agrochimice ale ICECHIM, se pot face următoarele aprecieri:

— termofosfatul magnezian s-a comportat mai eficient decît termofosfatul alcalin şi superfosfatul, iar doza indicată este de 40—50 kg P_2O_5/ha;

—sub raport economic, costul unui kg spor de producţie reprezintă circa 85% din costul unui spor de producţie identic, obţinut cu superfosfat, fiind aproximativ egal cu costul sporului realizat cu termofosfat alcalin.

Bibliografie

1. Bobrownicki W., Pieniazek T., Schroeder I. Stupa S., *Termofosfaţii magnezieni* — Condiţiile formării termofosfaţilor silico-magnezieni şi Cercetări asupra mecanismului de formare a termofosfaţilor silico-magnezieni. Przemysl Chemiczny, 1956, nr. 7, p. 392—399.
2. Akerman K., Dankiewicz J. şi alţii, *Obţinerea termofosfaţilor de magneziu din apatită şi serpentină.* Przemysl Chemiczny 1953, nr. 10, p. 495—497.

ALIMENTAREA ARCULUI ELECTRIC PENTRU CRACAREA GAZULUI METAN ÎN CURENT ALTERNATIV

Ing. M. Hăngănuţ şi ing. A. Rosenberg

După rezolvarea cu succes a cracării metanului în arc electric de curent continuu, s-a pus problema efectuării unei experienţe la scară pilot, pentru a se determina dacă curentul alternativ poate fi folosit în acelaşi scop.

În favoarea folosirii curentului alternativ la cracarea metanului pledează o serie de avantaje, de ordin tehnic şi economic. La baza primelor consideraţii au stat experienţele efectuate în curent alternativ de către regretatul profesor A. Ionescu din Cluj, care a reuşit să obţină, la scară de laborator, cracarea metanului în condiţii foarte bune [1]; apoi o serie de indicaţii de literatură, foarte sumare, în general titluri sau extrase de patente, care apar din ce în ce mai des pentru cracări în curent alternativ [2, 3, 4].

De fapt, presupunînd că procesele chimice din arc au loc în masa gazului şi nu la suprafaţa electrozilor (şi toate indicaţiile de literatură converg în privinţa aceasta), schimbările de sens ale curentului nu pot influenţa reacţiile.

Problema care — la prima vedere — apare foarte simplă, atît timp cît ea se consideră rezolvată pentru curent continuu, este în realitate ceva mai complicată şi aceasta deoarece între întreţinerea unui arc electric de curent continuu şi a unuia de curent alternativ, este o diferenţă fundamentală.

1. Bilanţ de materiale şi de energie

Metanul se transformă în acetilenă, după reacţia:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \quad \Delta H = 89{,}972 \text{ kcal/mol } C_2H_2 \quad (1)$$

iar în etilenă după reacţia:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2 \quad \Delta H = 23{,}282 \text{ kcal/mol } C_2H_2 \quad (2)$$

acestea fiind reacţiile utile ale procedeului.

Totodată însă, metanul se descompune după reacția :

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad \Delta H = 17{,}889 \text{ kcal/mol } CH_4, \qquad (3)$$

la fel ca și acetilena :

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 \quad \Delta H = 54{,}196 \text{ kcal/mol } C_2H_2, \qquad (4)$$

aceste reacții urmînd a fi pe cît posibil evitate sau cel puțin minimalizate [5].

Procentul maxim teoretic, considerînd o conversie totală a metanului la acetilenă, este de 25%.

Întrucît creșterea procentului de acetilenă este însoțită de o creștere a consumului de energie electrică, concentrațiile mari nu sînt avantajoase. Pe de altă parte scăderea concentrației de acetilenă complică și scumpește concentrarea ulterioară [6].

Lucrările efectuate în curent continuu au arătat că soluția optimă se obține făcînd un compromis între procentul de acetilenă și consumul de energie. Aceasta corespunde aproximativ procentului de 14%, temperatura medie a gazelor în arc fiind de 1 600°C.

În această situație, s-a făcut un bilanț energetic, pentru a se determina valorile energiilor ce intervin, și anume :

— cantitatea de căldură necesară încălzirii gazelor la temperatura de reacție (1 600°C) este de 2,5 kWh/m³, iar

— căldura de reacție la 1 600°C de 5,42 kWh/m³ de acetilenă.

În ipoteza conversiei totale a metanului la 1 600°C, pentru obținerea unui m³ de acetilenă, sînt necesari 2 m³ de metan și 7,92 kWh, deci o încărcare specifică de 3,96 kWh/m³ de metan.

În realitate însă, conversia nu este totală deoarece la 1 600°C viteza de formare a acetilenei este comparabilă cu aceea de descompunere a metanului și a acetilenei în elemente. Admițînd că 5% din cantitatea de metan inițial se descompune în elemente, iar restul se transformă numai parțial în acetilenă (circa 14% acetilenă în gazele de reacție), rezultă că pentru obținerea unui m³ de acetilenă sînt necesari 4,89 m³ de metan la intrare. În aceste condiții, energia necesară pentru obținerea unui m³ de acetilenă se compune din 6,16 kWh pentru încălzire și 5,42 kWh pentru reacție, în total 11,58 kWh/m³ de acetilenă, încărcarea specifică fiind de 2,37 kWh/m³ metan (pierderile de căldură datorite electrozilor fiind neglijabile).

2. Mărimi caracteristice

În expunerea de mai sus, s-a făcut uz de o noțiune neexplicată și anume aceea de încărcare specifică (kWh/m³ metan). Această cifră reprezintă numărul de kilowați introduși în arc ce revin fiecărui m³ de metan introdus în reactor.

Tot din experiențele efectuate în curent continuu, se știe că, pentru a se realiza situația optimă pentru care s-a efectuat bilanțul energetic de mai sus, este necesară o încărcare specifică în jur de 2,5 kWh/m³ metan. O încărcare specifică mai mică duce la un procent de acetilenă mai mic și la un consum specific de energie mai mic, în timp ce o încărcare specifică mai mare duce la un procent mai ridicat și la un consum de energie mai mare. Peste încărcarea specifică optimă, consumul specific de energie începe să crească considerabil. Experiențele făcute în curent continuu au arătat că timpul de staționare a gazelor în zona de reacție influențează puternic compoziția amestecului de gaze cracate.

Mărirea timpului de contact are ca efect scăderea cantităților de acetilenă și metan în favoarea hidrogenului și a negrului de fum, datorită reacțiilor secundare (3, 4).

Reacțiile fiind foarte rapide, timpul de contact optim este de ordinul miimei de secundă. În acest interval de timp, are loc atît încălzirea gazului, cît și reacția de cracare, după care gazele se răcesc brusc prin stropire cu apă.

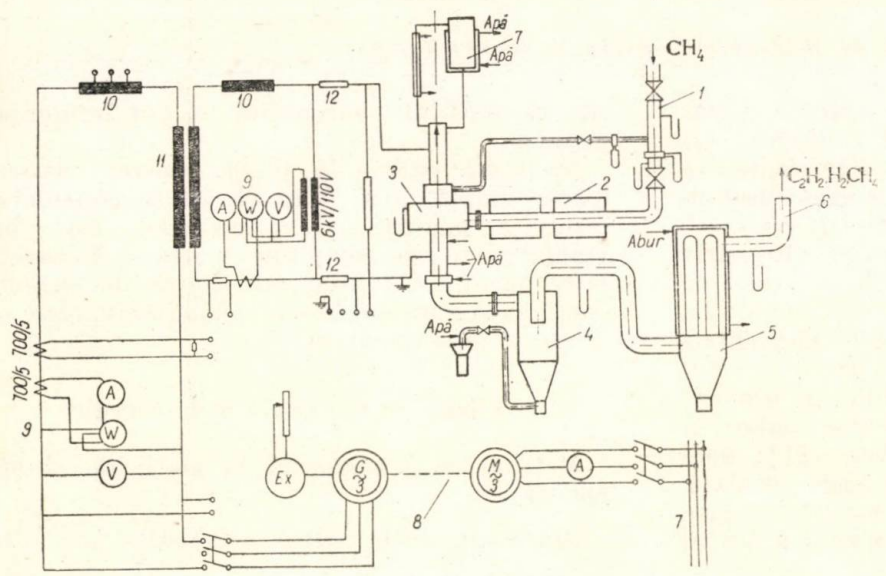


Fig. 1. Schema electrică și tehnologică a instalației pilot de la Uzina Icechim : *1* — conducta de intrare a gazului metan ; *2* — preîncălzitor ; *3* — reactor ; *4* — ciclon pentru separarea negrului de fum ; *5* — filtru cu saci pentru separarea negrului de fum ; *6* — ieșirea gazelor cracate ; *7* — rețea de forță ; *8* — grup motor-generator cu excitație manuală ; *9* — aparate de măsură ; *10* — bobină de șoc ; *11* — transformator 60 kVA 04/2 ; 4 ; 6 ; 8 ; kV ; *12* — siguranțe.

3. Instalația (fig. 1)

Reactorul. Linia pe care s-a mers a fost aceea de a se încerca adaptarea reactorului folosit în curent continuu pentru specificul curentului alternativ.

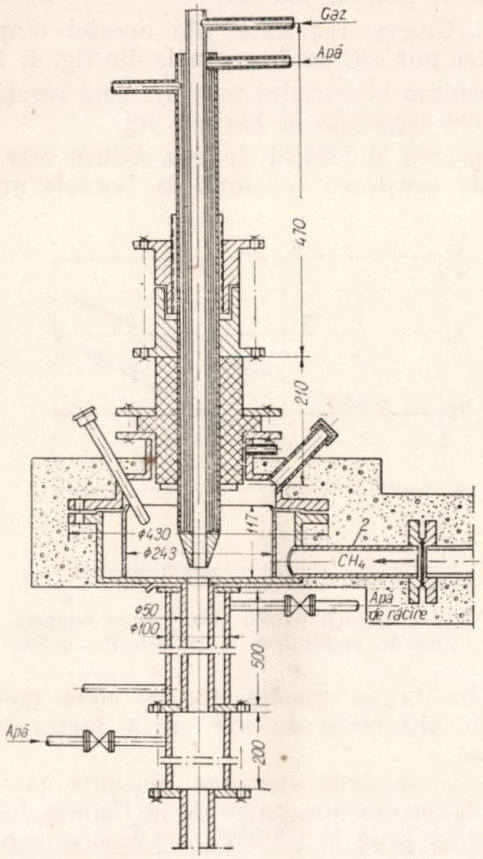


Fig. 2. Reactor de cracat metan.

Reactorul folosit în experiențele noastre a fost, cu mici modificări, acela cu care s-au efectuat și experiențele la scară pilot în curent continuu (fig. 2).

Electrozii cărora li se aplică tensiunea de alimentare sînt, pe de o parte, electrodul superior, montat pe capacul reactorului și izolat cu un izolator de porțelan și, pe de altă parte, întreaga masă a reactorului. Acești electrozi devin alternativ catod sau anod, după polaritatea tensiunii aplicate. Arcul electric se amorsează datorită intensității cîmpului electric și a unei ionizări exterioare sau remanente, sărind în primul moment în punctele de minimă distanță între electrozi. O dată amorsat, arcul este tras de către curentul de gaze în interiorul electrozilor, primind — totodată — o mișcare de rotație, datorită formei circulare a reactorului și intrării tangențiale a gazului în reactor.

La capătul electrozilor, în locul unde particulele electrice își pierd viteza imprimată de către cîmpul electric și curentul de gaze, arcul se fixează de pereți.

Schimbul de căldură între arc și gaz se produce în interiorul electrozilor, unde gazele au o viteză mare de trecere, astfel încît timpul de contact este foarte scurt, iar gazele cracate sînt imediat stropite cu apă, pentru a se împiedica descompunerea acetilenei.

4. Întreținerea arcului de curent alternativ

Particularitatea arcului de curent alternativ constă în aceea că el se stinge și se reaprinde la fiecare semiperioadă. Pentru ca arcul să poată fi întreținut, se cer îndeplinite unele condiții, astfel încît reaprinderea arcului să aibă loc și aceasta într-un interval de timp cît mai scurt.

Arcul electric din reactorul de cracat metan este intens răcit de curentul de gaze, ceea ce atrage după sine o puternică deionizare a coloanei de arc și o rapidă creștere a rigidității dielectrice a coloanei de gaz din fața electrozilor, după stingerea arcului.

Pentru ca reaprinderea arcului să fie asigurată, se cere ca viteza de restabilire a tensiunii dintre electrozi să fie mare. Aceasta se realizează prin înserierea cu arcul a unei bobine de șoc, a cărei prezență asigură un defazaj favorabil între tensiune și curent, creînd — — totodată — un regim tranzitoriu datorită căruia apare, la stingerea arcului, o oscilație de supratensiune [7].

Valoarea tensiunii de reaprindere a arcului este de 2—3 ori mai mare decît valoarea eficace a tensiunii la bornele arcului (fig. 3). Întrucît tensiunea în gol a sursei de alimentare trebuie să fie cel puțin egală cu tensiunea de reaprindere, rezultă o foarte proastă utilizare a instalației electrice (factor de putere mic). Aceasta constituie cea mai importantă dificultate, de a cărei rezolvare depinde posibilitatea folosirii curentului alternativ la cracarea metanului.

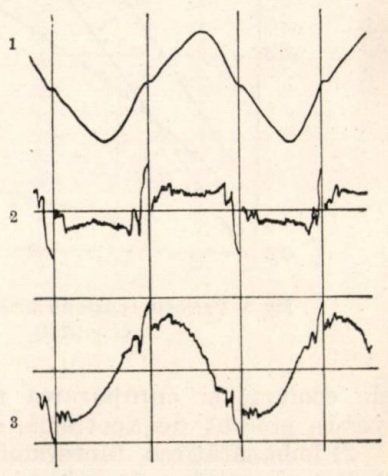


Fig. 3. Oscilogramă: *1* — Forma curentului prin arc; *2* — forma tensiunii la bornele arcului; *3* — forma tensiunii generatorului.

În străinătate, s-a încercat rezolvarea acestei probleme prin apropierea periodică a electrozilor (procedeul Schoch) [3] într-un reactor de alt tip decît cel adoptat de noi sau într-un

reactor asemănător cu al nostru, prin menținerea ionizării gazului în timpul scurt de întrerupere a arcului cu ajutorul unei descărcări de înaltă frecvență [8]. În felul acesta, s-a reușit micșorarea tensiunii de reaprindere.

5. Rezultate experimentale

Experiențele efectuate pe instalația de la Uzinele Icechim au avut drept scop:

1) reproducerea condițiilor de reacție din curent continuu (încărcare specifică și timp de contact) și compararea rezultatelor (conversie, procent de acetilenă, consum);

2) îmbunătățirea factorului de putere.

Puterea mică a instalației electrice nu ne-a permis să urmărim separat aceste două probleme, deoarece nu puteam realiza mărirea încărcării specifice fără o îmbunătățire a factorului de putere.

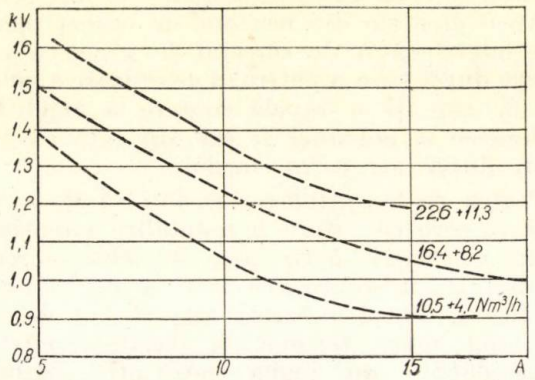


Fig. 4. Caracteristici de arc $U = f(I)$.
Condiții: temperatura de preîncălzire 380°C.
Diametrul electrodului superior 30 mm.
Diametrul electrodului inferior 11 mm.
Distanța între electrozi 4 mm.

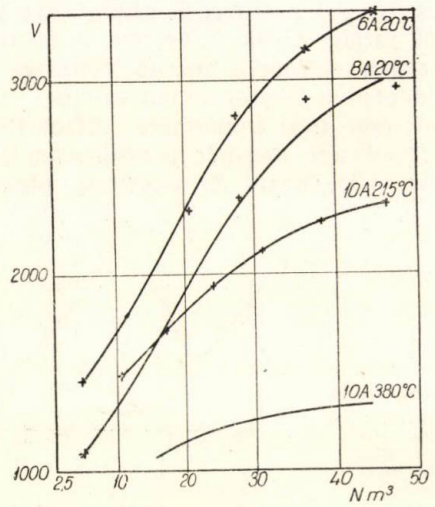


Fig. 5. Variația tensiunii arcului cu debitul. $U = f(D)$.

Întrucît literatura nu dă date asupra caracteristicilor arcului studiat, am fost nevoiți să începem cu determinarea dependenței tensiunii și a puterii de parametrii instalației electrice (și de curent), de parametrii constructivi ai reactorului, cum și de debitul și temperatura de intrare a gazului metan.

5.1. Cîteva rezultate ale acestei etape de lucru se pot citi pe diagramele din fig. 4, 5 și 6.

Creșterea curentului prin arc este însoțită de scăderea tensiunii la bornele lui.

Creșterea debitului de gaz metan este însoțită de creșterea tensiunii la bornele arcului.

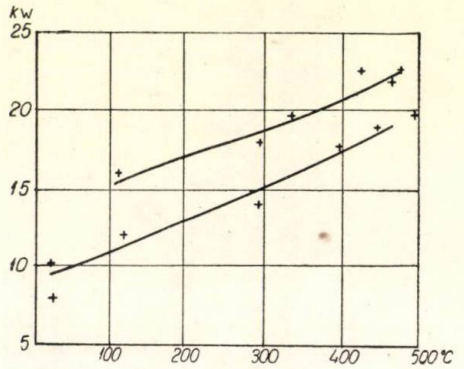


Fig. 6. Variația puterii absorbite cu temperatura de preîncălzire a gazelor. $P = f(T)$.

Preîncălzirea gazelor are ca efect creșterea puterii absorbite de arc și a factorului de putere.

5.2. Încărcările specifice obținute pe instalația de curent alternativ de la Uzinele Icechim au valori pînă la 1,5 kWh/m³ de gaz metan. În limitele destul de largi ale erorilor de măsură nu se observă, la această încărcare specifică, diferențe sistematice între rezultatele obținute pe curent continuu și cele din curent alternativ.

Influența timpului de contact, ca și în curent continuu, nu se face simțită la aceste încărcări specifice relativ mici.

5. 3. Pentru îmbunătățirea factorului de putere și mărirea puterii absorbite de arc, s-a experimentat cu succes:

a) Apropierea electrozilor. Puterea maximă în arc se obține pentru distanța de 4—5 mm între electrozi (față de 4 cm în curent continuu), scăderea distanței duce la scăderea tensiunii de amorsare a arcului, iar mărirea ei duce la o întîrziere mare a amorsării (și — deci — la o mărire a perioadei de neconducție), datorită măririi tensiunii de reaprindere.

b) Preîncălzirea gazelor. Mecanismul, prin care temperatura de preîncălzire influențează factorul de putere, este destul de complicat și nu am reușit să-l analizăm în mod satisfăcător.

c) Simetrizarea reactorului: scurgerea unilaterală a gazului (numai prin

electrodul inferior) influențează asupra trecerii curentului electric prin reactor, favorizînd una dintre semiunde. În anumite condiții, una dintre semiundele de curent este complet supri-

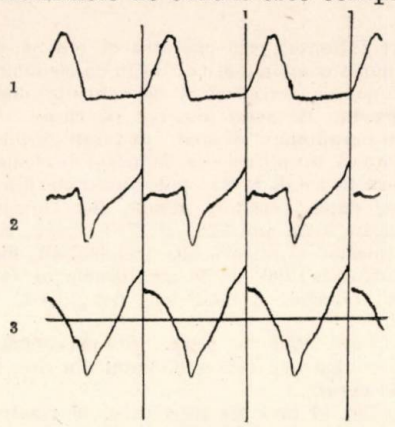


Fig. 7. Oscilogramă:
1—Curba de curent prin arc; *2*—curba tensiunii la bornele arcului; *3*—curba tensiunii generatorului.

mată (fig. 7). Acest efect supărător se înlătură evacuînd gazele prin amîndoi electrozii.

condițiilor din reactor, s-a trecut la experimentarea unui circuit de amorsare, care are rolul de a produce impulsuri scurte de tensiune înaltă în momentul stingerii arcului (pentru a provoca reaprinderea). În felul acesta, circuitul principal de alimentare a arcului poate fi dimensionat la o tensiune numai cu puțin mai mare decît tensiunea eficace a arcului.

5.4. Pentru a da o orientare asupra ordinei de mărire a valorilor parametrilor principali, vom prezenta, în tabela 1, rezultatele cîtorva experiențe.

Graba de a conchide este un prost sfătuitor în munca de cercetare. Rezultatele obținute pînă acum justifică, totuși, convingerea noastră că experiențele ce urmează a mai fi făcute la încărcări specifice mari nu vor da rezultate prea diferite de cele obținute în curent continuu și că, în curînd, vom putea prezenta un procedeu de obținere a acetilenei, cel puțin tot atît de avantajos, în condițiile țării noastre, ca și cracarea în curent continuu.

Tabela 1

REZULTATE EXPERIMENTALE

Experiența	1	2	3	4
Data	3.IV.57	4.IV.57	26.IX.57	26.IX.57
Ø electrod superior, mm	30	30	35	35
Ø electrod inferior, mm	11	11	11	11
Distanța electrozi, mm	7	9	5	5
Inductanța circuitului primar, mH	5,6	5,8	2,6	2,6
Inductanța circuitului secundar, mH	—	—	220	220
Raportul de transformare al transformatorului	10	15	10	10
Temperatura de preîncălzire, °C	340	400	420	460
Debit metan, m^3/h	9 + 4	11 + 3	15 + 1,3	15 + 1,3
Tensiunea generatorului, V	345	385	315	320
Curent primar, A	175	185	183	183
Putere primară, kW	12	18	20	20
Tensiune pe arc, V	720	1 710	1 750	1 750
Curent secundar, A	16,5	11	17,7	17,5
Putere arc, kW	10,8	13,1	22,8	22,2
Încărcare specifică $\frac{kWh}{m^3 \text{ metan}}$	0,835	0,935	1,4	1,36
Procent acetilenă, %	5,55	8,35	10	10,4
Consum specific $\frac{kWh}{kg \text{ acetilenă}}$	13,0	8,33	11,74	11,19
Factor de putere	0,18	0,18	0,4	0,38

d) Mărirea vitezei de rotație a gazelor. Tensiunea eficace la bornele arcului crește o dată cu creșterea vitezei de rotație, în timp ce tensiunea de reaprindere rămîne constantă. În felul acesta, s-a obținut un factor de putere pînă la 0,4 față de 0,35 obținuți în C.S.R. în martie 1957 și față de 0,75 pe instalația de curent continuu de la Stația Chimică Experimentală 2.

Nu avem date asupra factorului de putere în procedeul Schoch.

Fiind epuizate toate posibilitățile de îmbunătățire a factorului de putere prin modificarea

Bibliografie

1. Ionescu A., *Bul. Științific al Acad. R.P.R.*, București, 1949, A 1.
2. Kazuo Sasaki, Patent Japonez 1402, 1952; C.A. 47, 6124, 1953.
3. Andreev D. N., *Folosirea descărcărilor electrice în procesele tehnologice* (traducere), I.D.T. 1955.
4. Klein H. și Heer L., Patent german D.B.P. 890795; Ch. Z. 1954, 4718.
5. Fastowski N., *Metanul*, Moscova, 1957.
6. Andreev D. N., *Organiceskii sintez v. electriceskih razriadaz Izdat A.N.* S.S.S.R., Moscova, 1953.
7. Kluss E., *Einführung in die Probleme des Elektrischen Lichtbogens u. Wiederstandsofens.* Berlin, Springer, 1951.
8. Drahny M., *Elektrotehn.* Obzor, Praga, 43, 1954.

ÎN LEGĂTURĂ CU ISTORIA TELURULUI

A. S. Banciu

Descoperirea telurului este strîns legată de pămîntul patriei noastre.

Sînt aproape două veacuri de cînd ţăranul romîn Ion Armindean a indicat lîngă Săcărîmb locul unui zăcămînt metalifer proprietarului său, baronul Ignacz von Born (1742—1791), un cunoscut minerolog şi metalurgist din acea vreme. Acesta a deschis, la 8 aprilie 1747, împreună cu asociatul său Vildburg, pe locul indicat de Armindean, o mină. Într-adevăr, în mină s-a găsit mult minereu de culoare gri-plumburie cu luciu metalic care, la început, a fost luat drept pirită, dar mai tîrziu s-a constatat că conţinea aur.

La separarea aurului din acest minereu apăreau însă dificultăţi neaşteptate, care au determinat pe von Born ca în 1781 să facă apel şi la priceputul chimist Iosif Ramacsahazy. Dar şi încercările acestuia au fost zadarnice. Prezenţa acestui mineral s-a mai constatat atît la Zlatna, cît şi la Baia de Arieş.

Un alt chimist, Matthew Böhm, a căutat şi el să lămurească „tulbureala" care apărea în soluţia ce rezulta după dizolvarea minereului în apă regală, dar tot fără rezultat.

În anul 1782 intervine în această problemă Frantz Joseph Müller care, după terminarea studiilor, la 28 de ani, a fost numit inspector de mine în Ungaria, iar mai tîrziu director al minelor din Banat, în care calitate a aflat de dificultăţile extragerii aurului din minereurile extrase din mina descoperită de Armindean. Aceasta a trezit interesul lui, cu atît mai mult cu cît, după ce a funcţionat cîţiva ani în Tirol, Müller ajunsese inspector general al tuturor minelor şi topitoriilor din Ardeal*).

Specialist în materie, s-a apucat în anul 1782 să analizeze singur minereurile cu pricina, în laboratorul său de la Sibiu, unde avea şi o colecţie excepţională de minerale. Rezultatele încercărilor au fost publicate în anul 1783 într-un articol intitulat „O experienţă cu regulus bănuit a fi antimoniu, găsit în mina Sfînta Maria de pe muntele Faţa-Băii de lîngă Zlatna", din revista „Physikalische Arbeiten der Einträchtigen Freunde in Wien", în care va mai publica încă trei articole pînă în 1785.

În concluziile acestui articol, arată că nu poate fi vorba de antimoniu, ci de sulfură de bismut. Minereul conţinea însă şi aur şi acesta în mod obişnuit nu se găseşte combinat nici cu antimoniu, nici cu bismut; îndoiala pune stăpînire pe Müller şi, mai tîrziu, ajunge la convingerea că nu poate să fie vorba nici de antimoniu, nici de bismut, ci de un metal nou, necunoscut, ceea ce trebuia dovedit cu probe sigure. Pe vremea aceea, posibilităţile de lucru din Ardeal erau — desigur — foarte reduse, motiv pentru care Müller trimite în anul 1784 o probă din substanţa auriferă chimistului suedez Torben Olaf Bergman (1735—1784), profesor la Universitatea din Upsala.

Chimistul suedez răspunde lui Müller la data de 13 aprilie 1784 că reziduul necunoscut nu este antimoniu, însă din cauză că mostra de minereu era prea mică nu a putut identifica ce alt element chimic ar putea conţine şi scrie: „Aştept cu nerăbdare pachetul dvs. pentru a lucra cu cantităţi mai mari" ceea ce Bergman nu a mai putut însă îndeplini, întrucît în acelaşi an, 1784, moare în vîrstă de 49 de ani.

Ca urmare a scrisorii primite de la Bergman, Müller s-a apucat din nou să descifreze rezultatele confuze ale experienţelor sale. Este interesantă descrierea uneia dintre ele, pe care o dă cam în felul următor: prin topirea minereului cu azotat de sodiu şi acid tartric, se constată că nu rezultă antimoniu, ci un alt produs, care colorează flacăra în albastru, iar cu mercurul formează un amalgam, reacţii pe care, este sigur, că antimoniul nu le-ar putea da.

*) Născut la Sibiu la 1 iulie 1740, după ce a studiat la liceul Brukenthal din oraşul natal, a plecat la Viena unde a studiat filozofia şi dreptul, apoi, pasionat de mineralogie, minerit şi chimie, s-a dus la Şcoala de mine de la Stlavnica Banska (astăzi în Cehoslovacia). Müller şi-a petrecut ultimii ani ai vieţii la Viena, unde a şi murit în vîrstă de 85 de ani (1825).

Müller era interesat, prin calitatea ce o avea, de a separa aurul ce se găsea combinat atît de intim cu elementul necunoscut şi, pasionat de descoperirea elementului nou, el devine tot mai obsedat de acest minereu pe care-l numeşte mai întîi „aurum paradoxum" şi apoi „metalum problematicum".

Să nu uităm că, în epoca aceea, numărul de elemente chimice cunoscute era în total de 23: opt cunoscute din antichitate (aur, argint, cupru, cositor, plumb, fier, mercur şi sulf), şase descoperite între anii 1250 şi 1700 (arsen, zinc, bismut, antimoniu, platină şi fosfor), alte trei (cobalt, nichel, hidrogen) cunoscute de la 1700—1772, iar ultimele şase (azot, carbon, oxigen, clor, mangan şi molibden) descoperite în deceniul 1772—1782.

Timp de 12 ani, Müller — printre alte preocupări ale sale — încearcă să smulgă secretele minereului din care nu se putea separa aurul curat.

În anul 1796, el încă tot nu reuşise să rezolve problema noului element. În acest timp, cel mai cunoscut chimist analist al epocii era Martin Heinrich Klaproth (1743—1817), preşedintele Academiei de Ştiinţe din Berlin şi primul profesor de chimie de la Universitatea din Berlin, care descoperise în anul 1783 zirconiul, iar un an mai tîrziu (1784) uraniul. Müller nu ezită să trimită în anul 1796 o mostră din minereul de la Faţa-Băii pentru a-şi lămuri nedumeririle.

Klaproth analizează minereul trimis de Müller şi răspunde acestuia că este vorba de un element nou, pe care l-a numit „telur" de la tellus, care înseamnă pîmîntos.

La 25 ianuarie 1798, Klaproth prezintă Academiei de Ştiinţe din Berlin noul element şi indică drept descoperitor al acestui element pe Müller.

Faptul că M. H. Klaproth a adus cel dintîi la cunoştinţa cercurilor ştiinţifice existenţa noului element chimic — telurul — a făcut pe mulţi să creadă că el este descoperitorul acestui element, deşi Klaproth — cu onestitatea care l-a caracterizat — a indicat ca adevărat decoperitor pe Müller.

Într-adevăr, ani de zile Müller a avut siguranţa existenţei unui element nou în minereurile respective, dar posibilităţile tehnice de atunci, din Ardeal, nu i-au permis să facă singur dovada categorică a acestei descoperiri, din care cauză — poate — confuzia a dăinuit multă vreme, în total 10 ani. În unele cărţi şi chiar în enciclopedii chimice, descoperitor al telurului nu este dat Müller.

Descoperirea telurului este asemănătoare cu aceea a iodului, descoperit de Curtois în anul 1812 care, nereuşind să-l izoleze, a trimis soluţia ce conţinea noul element lui Gay-Lussac, ale cărui încercări au fost mai norocoase, aşa încît în anul 1813, el prezintă Academiei de Ştiinţe din Paris noul element. Descoperitor al iodului a rămas în toate cărţile Curtois, aşa cum a indicat însuşi Gay-Lussac în memorialul citit în faţa Academiei. Deci, aceeaşi situaţie cu telurul lui Müller de la Sibiu.

Contemporan cu Müller de la Sibiu, era profesorul de botanică şi chimie de la Universitatea din Budapesta, Paul Kitaibel (1757—1817).

Prin anul 1789, Kitaibel, lucrînd cu un minereu pe care von Born îl numea „argint molibdenic" şi mai tîrziu cu „aurum problematicum" cu care lucra Müller, fără a şti nimic de cercetările acestuia şi de rezultatele sale, a constatat şi el existenţa unui element nou în aceste minereuri.

După ce află de comunicarea făcută de Klaproth (1798), Kitaibel, crezînd că Klaproth se dă drept descoperitor al elementului descoperit de dînsul, a scris lui Klaproth la Berlin. Din schimbul de scrisori urmat, timp de trei ani, se confirmă faptul istoric că adevăratul descoperitor al telurului nu este nici Klaproth, nici Kitaibel, ci Müller de la Sibiu.

Citîm din scrisoarea lui Klaproth către Kitaibel din 4 octombrie 1803:

„Am fost ghidat de experienţele pe care le-a făcut dl. Müller şi pe care le-a descris în „Cercetări Fizice"*) şi a cărui

*) Physikalische Arbeiten der Einträchtigen Freunde in Wien.

convingere că conține un metal nou o găsesc bine fondată".

Iar ceva mai departe, scrie :

„Ce am făcut de fapt ? Nimic în afară de executarea cîtorva mici experiențe peste acelea publicate de dl. Müller, făcute pe minereul pe care dînsul mi l-a trimis".

„Am explicat sus și tare că paternitatea acestei descoperiri revine lui Müller."

La aceste scrisori, Kitaibel este nevoit să răspundă în 18 octombrie 1803 : „partenitatea pentru descoperirea originală a telurului aparține lui Müller".

Este totuși curios cum Kitaibel, profesor universitar și la curent cu publicațiile de specialitate ale timpului, nu a știut de existența și lucrările lui Müller, publicate într-o revistă cunoscută din Viena.

Istoria descoperirii telurului este astfel clară, dar legătura dintre Ardeal și telur are încă nevoie de unele completări.

În toate marile enciclopedii printre minereurile de telur sînt două care leagă pentru totdeauna telurul de Ardeal.

Amintim că, în stare nativă, telurul nu se găsește decît în Australia, în Colorado și în Transilvania. În cele mai multe părți, telurul se găsește combinat cu nichel, cupru, bismut și mercur și numai în Ardeal și în alte cîteva locuri el se găsește combinat cu aur și argint. Dintre toate minereurile de telur, cea mai mare concentrație în acest element o au cele din Ardeal, datorită, se pare, lipsei de sulf și seleniu, elementele asemănătoare, în vecinătatea cărora se găsește în alte regiuni.

Telurul rămîne — așadar — legat de Ardeal prin istoria descoperirii sale și prin minereurile cu telur care se exploatează în diferite mine din Ardeal.

La întocmirea acestui articol am folosit în special datele lucrării M.E. Weck, (Discovery of the Elements, 1956).

PREMIUL NOBEL PENTRU FIZICĂ PE ANUL 1958, O NOUĂ AFIRMARE A ȘTIINȚEI SOVIETICE

Premiul Nobel pentru fizică pe anul 1958 a fost acordat de către Academia Regală de Științe din Suedia, cunoscuților savanți sovietici P. A. Cerenkov, I. M. Frank și I. E. Tamm, pentru descoperirea și interpretarea efectului Cerenkov.

Decernarea acestui premiu celor trei savanți sovietici este încă o recunoaștere publică a prestigiului internațional dobîndit de știința sovietică în domeniul cercetărilor fundamentale și răsplata binemeritată a unei mari descoperiri, plină de consecințe teoretice și practice, care urmează puțin timp după acordarea premiului Nobel pentru chimie, lui N. Semînov.

Pavel Cerenkov, după ce a absolvit facultatea de științe matematice a Universității din Voronej, a lucrat sub conducerea marelui fizician S. I. Vanilov, în Institutul de fizică al Academiei, unde a identificat prin anul 1934, efectul electronului supraluminos care-i poartă numele și care intervine de cîte ori o radiație nucleară străbate un lichid pur — — benzen sau apă distilată, de pildă — dînd naștere unei lumini alb-albăstrui diferite de fluorescența unei sări minerale.

Teoria relativității arată că viteza unei particule nucleare nu poate depăși viteza luminii în vid, dar dacă particula nucleară străbate un mediu transparent lichid, în care viteza luminii se reduce proporțional cu indicele de refracție al lichidului, se poate ca viteza de deplasare a particulei să depășească viteza de propagare a luminii în același mediu.

Renumitul fizician S. Vanilov a indicat acest drum pentru a explica fenomenul Cerenkov, drum pe care au mers mai tîrziu Tamm și Frank, făcînd analiza cu undele sonore emise de un corp proiectat cu viteze supersonice.

O particulă încărcată electric, care se deplasează într-un mediu transparent izolant, cu viteze mai mari decît viteza de propagare a luminii, emite la rîndul lui radiații luminoase acesta este efectul Cernikov.

Particula nucleară care se deplasează în lichidul transparent cu o viteză mai mare decît viteza luminii — denumită și viteza de fază — creează în jur un cîmp electromagnetic care nu se poate deplasa însă decît cu viteza luminii. Electronul deplasîndu-se cu o viteză superioară lasă în urmă cîmpul electromagnetic, care devine emisiv și dă naștere radiației luminoase alb-albăstruie caracteristice. Radiația emisă apare ca un con luminos, cu vîrful în locul de deplasare al particulei nucleare și cu baza în direcția deplasării. Diametrul bazei îndreptat înainte, depinde de viteza particulei, de starea de magnetizare sau sarcina electrică a particulei supraluminoase și de caracteristicile optice ale materialului izolant străbătut, iar axa conului se confundă cu viteza de deplasare a particulei.

Igor Tamm, care a lămurit teoretic efectul Cerenkov, lucrează în prezent la dezvoltarea unei noi teorii asupra interacțiunii particulelor nucleare și a elaborat, încă din 1930, teoria cvantică a dispersiei luminii în corpuri solide.

Ilia Frank, care a interpretat împreună cu I. Tamm efectul electronului supraluminos, este cercetător la Institutul de fizică din Moscova, unde a condus o serie de lucrări importante asupra neutronilor și a elaborat un studiu asupra fenomenului de transformare a cvantelor gamma în perechi electron-pozitron.

Fundamentarea teoretică a interpretării date fenomenului electronului supraluminos, descoperit de Cerenkov, a fost comunicată în 1937 și constituie o frumoasă izbîndă a științei sovietice.

Deschiderea conului luminos obținut în efectul Cerenkov măsoară energia unei particule electrizate, care parcurge un mediu transparent izolant, ceea ce permite studiul particulelor accelerate în aparate adecvate, a mezonilor din radiațiile cosmice și a protonilor. S-a descoperit mai tîrziu că radiația Cerenkov apare și la străbaterea unui mediu feromagnetic de către particule nucleare, a căror viteză de deplasare este superioară cîtului dintre viteza luminii în vid și permeabilitatea magnetică a mediului străbătut.

Detectorii construiți pe baza efectului Cerenkov servesc la măsurarea cu precizie a energiei particulelor pînă la zece milioane de electronivolți, cu mare eficacitate și au servit la detectarea antiprotonului, a cărui existență era dedusă teoretic.

Astfel de detectori Cerenkov au echipat cel de al treilea satelit artificial sovietic, permițînd identificarea unui flux de radiații cosmice cu energii foarte mari, în afara atmosferei.

Premiul Nobel pentru chimie pe anul 1958 a fost acordat doctorului Frederick Sanger, pentru lucrările de cercetare efectuate la catedra de biochimie a Universității din Cambridge, în domeniul structurii proteinelor din hormonul de insulină, timp de 10 ani. Dr. F. Sanger care are în prezent 40 de ani, a fost primul care a introdus metoda de indentificare și dozare a grupelor amino libere din proteine și peptide cu ajutorul dinitrofluorbenzenului, metodă care s-a generalizat între timp. In 1949, Dr. F. Sanger a arătat că oxidarea insulinei, cu ajutorul acidului performic, duce la ruperea legăturilor disulfitice, cu obținerea a două fracțiuni separate. Prin hidroliză enzimatică s-au obținut o serie de peptide, izolate prin cromatografie. Lucrările Dr. F. Sanger și colaboratorilor săi, terminate în 1955, deschid calea sintezei totale a insulinei.

METODE FIZICO-CHIMICE DE DETERMINARE DIRECTĂ A FENOLULUI INTR-UN AMESTEC COMPLEX NEAPOS

Valeria Pşemeţchi şi Ruxandra Iordănescu

În cadrul studiului descompunerii acide a hidroperoxidului de cumen, s-a pus problema dozării directe a fenolului în amestecul de reacţie, amestec foarte complex conţinînd: cumen, fenol, acetonă, hidroperoxid de cumen, metilstiren, alcool cumilic, dimetilbenzilfenol, α-cumilperoxid, acetofenonă, *p, p'*-dioxidifenilpropan.

Din datele de literatură nu rezultă o posibilitate de determinare a fenolului în condiţiile amestecului de mai sus.

Metodele chimice uzuale, bromometrice şi iodometrice nu puteau fi folosite fiind interferate de unele dintre produse (metilstiren, cumen, hidroperoxid de cumen, acetonă). De aceea, s-au luat în considerare metode fizico-chimice rapide şi simple: determinări colorimetrice şi titrare conductometrică.

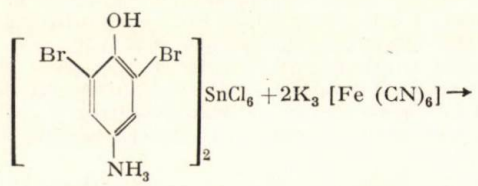
I. Metoda colorimetrică

Dintre multiplele reacţii de culoare ale fenolului cu diverşi compuşi organici şi anorganici cunoscute în dozări cantitative [1—11], s-au eliminat reacţiile de cuplare [1], reactivul Millon [2, 3], reactivul Emerson 4-aminoantipirina [4], care erau interferate de cumil-alcool, acetonă, acetofenonă, dimetilbenzil-fenol, hidroperoxid de cumen şi α-cumilperoxid. Rezultate satisfăcătoare s-au obţinut cu reactivul Gibbs 2,6-dibromoclorchinonimidă [5, 6, 7, 8, 9].

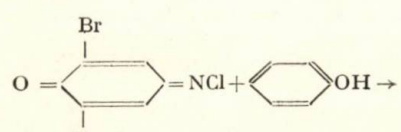
Întrucît 2,6-dibromclorchinonimida este puţin stabilă în mediu apos, s-a lucrat cu un intermediar 2,6-dibrom-4-aminofenol-clorstanat, care se oxidează în chinonimida respectivă în cursul analizei, posibilitate menţionată sumar în literatură [8, 9].

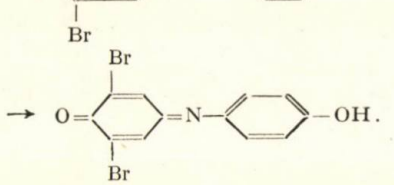
Principiul metodei

Fenolul se dozează ca indofenol, care are o coloraţie albastră, conform reacţiilor următoare:



$$\rightarrow \quad + K_4[Fe(CN)_6] + SnCl_4 + 2KCl$$





Din studiile lui Gibbs rezultă că chinonoclorimidele dihalogen-substituite-2,6 dau indofenolii cei mai stabili, reacţia decurgînd în condiţii optime pentru un $pH = 9 - 9{,}5$. Astfel, metoda Gibbs este aplicabilă numai în mediu apos, din care cauză este necesară o extracţie alcalină a fenolului din stratul de cumen.

O dată cu fenolul se mai extrag: acetona, acetofenona, alcoolul cumilic, dimetilbenzilfenolul, *p,p'*-dioxidifenilpropanul şi hidroperoxidul de cumen. Deoarece fenolii care au poziţia para faţă de oxidril substituită nu formează indofenoli, dimetilbenzilfenolul şi *p,p'*-dioxidifenilpropanul nu împiedică dozarea. Din încercările noastre pe amestecuri sintetice nu interferă analiza, nici celelalte produse (acetona, acetofenona, alcoolul cumilic, hidroperoxidul de cumen).

Reactivi

Hidroxid de sodiu *n*;

Acid clorhidric p.a. 4%.

Indicator mixt: 1 *p* albastru de metilen 1% în alcool, 1 *p* roşu neutral 1% în alcool.

Soluţia tampon: borax 5%.

Reactiv 2,6-dibromfenol-4-aminoclorstanat pur preparat în laborator [12]: 0,135 g se aduc la balon cotat de 50 ml cu apă distilată. Soluţia se prepară zilnic.

Fericianură de potasiu p.a. 1%.

Aparatura

Fotocolorimetru FEX-M.

Modul de lucru

5 ml soluţie de analizat, conţinînd aproximativ 0,5 g fenol, se extrag cantitativ într-o pîlnie de separare de 50 ml cu 5 ml NaOH *n*. Se repetă operaţia de şapte ori. Soluţiile apoase se prind într-un balon cotat de 100 ml, apoi se aduc cu apă distilată la semn. Aceasta constituie soluţia I.

Într-un balon cotat de 500 ml şi în paralel într-un vas de titrare se pipetează o aceeaşi cantitate de soluţie I, 0,8-2 ml. Se neutralizează la $pH = 7$ cu HCl 4%, iar cantitatea de acid utilizată se introduce cu biureta în balonul cotat de 500 ml. Se diluează cu apă la semn. Aceasta este soluţia II, care conţine 3—13 γ/ml fenol, cu care se face colorimetrarea.

Pentru aceasta, într-un balon cotat de 25 ml se introduc în ordinea indicată: 2 ml soluţie borax, 2 ml soluţie II fenol, 0,4 ml soluţie reactiv, 0,4 ml soluţie fericianură de potasiu. Se lucrează pe trei probe în paralel. Pentru martor se introduc soluţiile de mai sus, afară de soluţia II. Baloanele se ţin la 37°C, timp de cinci minute. Se aduce cu apă distilată la semn şi după cinci minute se fac citirile la colorimetru pe filtrul 4 roşu, în cuve de 50 mm.

Pentru soluţiile între 3 şi 5,5 γ fenol/ml se lucrează prin metoda tamburului drept, iar pentru soluţiile de 8—13 γ fenol/ml prin metoda tamburului stîng.

Partea experimentală

Pentru punerea la punct a metodei s-a studiat influenţa raportului reactiv: oxidant, influenţa timpului de dezvoltare a culorii şi stabilitatea culorii. S-a lucrat cu fenol $n_D^{40} = 1{,}54238$, iar verificările s-au făcut cu metoda chimică bromometrică [13].

Influenţa raportului reactiv: oxidant

Din tabela 1 şi fig. 1, rezultă că o cantitate insuficientă de oxidant (curba *1*) dă coloraţie instabilă, după cum o cantitate prea mare de oxidant (curba *3*) provoacă descompunerea chinonimidei, ceea ce duce la o scădere a extincţiei. Curba *2* arată că 0,4 ml fericianură este cantitatea optimă de oxidant pînă la 1 ml soluţie reactiv, coloraţia în acest caz fiind stabilă.

Tabela 1

INFLUENTA CANTITĂTII DE REACTIV ŞI DE OXIDANT

Soluţie fericianură de K ml	Extincţie citită pentru :		
	0,1 ml reactiv	0,4 ml reactiv	1 ml reactiv
0,1	0,405	0,372	0,355
0,4	0,368	0,370	0,372
1,0	0,330	0,370	0,352

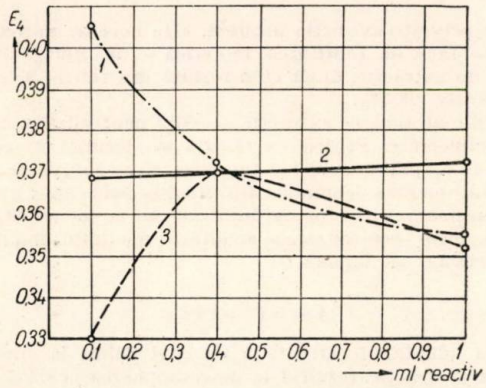


Fig. 1. Influenţa cantităţii de reactiv şi de oxidant :
—·—·— 0,1 ml oxidant;
——— 0,4 ml oxidant;
— — — 1 ml oxidant.

Influenţa timpului de reacţie şi stabilitatea culorii

Timpul suficient de perfectare a reacţiei la 37°C este de cinci minute, coloraţia fiind stabilă minimum o oră, după cum rezultă din tabela 2 şi fig. 2.

Tabela 2

INFLUENŢA TIMPULUI DE REACŢIE ŞI STABILITATEA CULORII

Timp de reacţie la 37°C min	Extincţia citită după *n* minute de la diluare					
	3	5	10	15	20	60
3	0,765	0,768	0,770	0,768	0,770	0,768
5	0,765	0,770	0,765	0,765	0,768	0,765
10	0,780	0,780	0,780	0,780	0,780	0,780
15	0,770	0,772	0,770	0,770	0,772	0,775

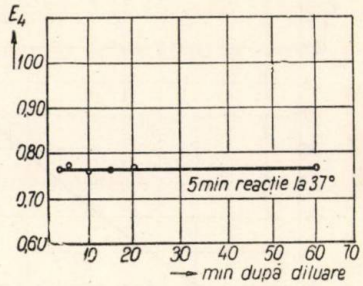


Fig. 2. Stabilitatea culorii pe un timp de reacţie la 37°C, la cinci minute.

Tabela 3

CURBA ETALON

Nr. crt.	Fenol γ/ml	Extincţie E_4	Media aritm. M_E	Eroare abs. f	f^2	Eroare medie pătratică $F_M = \frac{f^2}{n(n-1)}$	Valoare medie $M_{med} = M_E \pm F_M$	Eroare relativă $E\frac{f}{4} \times 100$
1	2,39	0,16	0,160	0,000	—	0,0011	0,1640±0,0011	—
		0,158		−0,002	0,000004			1,2
		0,162		+0,002	0,000004			1,2
		0,480		0,000	0,000008			±0,7
2	3,05	0,22	0,217	+0,003	0,000009	0,0017	0,217±0,0017	1,3
		0,215		−0,002	0,000004			0,9
		0,215		−0,002	0,000004			0,9
		0,650		−0,001	0,000017			±0,79
3	3,70	0,258	0,259	−0,001	0,000001	0,001	0,259±0,001	0,39
		0,260		+0,001	0,000001			0,38
		0,518		0,000	0,000002			±0,39
4	4,62	0,316	0,321	−0,005	0,000025	0,0034	0,321±0,003	1,5
		0,318		−0,003	0,000009			0,9
		0,328		+0,007	0,000049			2,1
		0,962		−0,001	0,000083			±0,9
5	4,76	0,338	0,339	−0,001	0,000001	0,0017	0,339±0,0017	0,3
		0,338		−0,001	0,000001			0,3
		0,343		+0,004	0,000016			1,0
		1,019		+0,002	0,000018			±0,5
6	5,71	0,405	0,409	−0,004	0,000016	0,0033	0,409±0,0033	0,9
		0,408		−0,001	0,000001			0,2
		0,416		+0,007	0,000049			1,3
		1,229		0,002	0,000066			±0,9
7	8,6	0,648	0,645	+0,003	0,000009	0,005	0,645±0,005	0,4
		0,652		+0,007	0,000049			1,0
		0,635		−0,010	0,000100			1,4
		1,935		0,000	0,000158			±0,7
8	9,98	0,750	0,750	0,00	—	0,0055	0,750±0,0055	—
		0,740		−0,01	0,00011			1,3
		0,760		+0,01	0,0001			1,3
		2,250		0,00	0,0002			±0,7

a se vedea tabela 4 (*urmare tabela 3*)

9	10,38							
10	11,46	0,860 0,860 1,720	0,860	—	—	—	0,860±0,00	—
11	13,28	0,980 0,975 0,980 2,935	0,978	+0,002 −0,003 +0,002 +0,001	0,000004 0,000009 0,000004 0,000017	0,00017	0,978±0,0017	0,2 0,3 0,2 ±0,22

Curba E/concentraţie este redată în tabela 3 şi fig. 3, legea Lambert-Beer fiind valabilă pentru concentraţii de 3 — 13 γ fenol/ml.

Eroarea relativă este de ± 1,5% (tabela 4), ţinînd seamă şi de randamentul de extracţie alcalină.

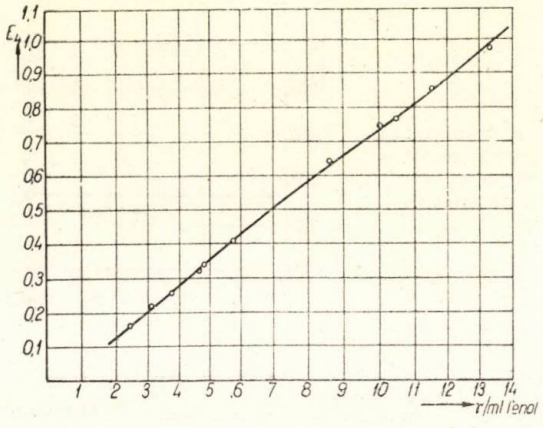


Fig. 3. Curba etalon.

În ce priveşte extracţia alcalină, este necesar un exces de NaOH — faţă de cantitatea teoretică — de 700%. Randamentul de extracţie, după cum rezultă din tabela 5, este de aproximativ 99,3%.

Soluţiile alcaline de extracţie necesită neutralizarea înainte de colorimetrare. Pentru ca reacţia să decurgă în condiţii optime, la un pH = 9—9,4 se tamponează cu soluţie de borax.

Pentru dozarea fenolului din stratul acid apos rezultat la descompunerea hidroperoxidului, nu este nevoie de extracţie alcalină, însă neutralizarea acidităţii mediului înainte de colorimetrare se impune.

Concluzii

1. S-a adaptat o variantă a metodei Gibbs la amestecul complex de reacţie, rezultat la descompunerea acidă a hidroperoxidului de cumen.

2. Metoda este rapidă, durata unei analize pe trei probe în paralel fiind de o jumătate de oră, iar erorile intră în cadrul limitelor obişnuite ale metodelor colorimetrice.

II. Metoda conductometrică

Titrarea conductometrică a fenolului este o metodă cunoscută de mult [14], dar titrarea fenolului în amestecul de reacţii rezultat prin descompunerea acidă a hidroperoxidului nu este discutată în literatura de specialitate. Găsirea condiţiilor de dozare a fenolului, în acest caz, a constituit obiectul studiului nostru.

Principiul metodei

Fenolul, un acid slab, se neutralizează cu o bază tare, prin măsurarea conductivităţii electrice.

Interferenţa hidroxilului alcoolic este neglijabilă (alcool cumilic), reacţia fiind specifică pentru grupe funcţionale acide [13].

Tabela 4

EROAREA METODEI *)

Soluţia de lucru	Extincţie E_4	Media aritmetică M_E	Eroare absolută $f = M_E - E_4$	f^2	Eroare medie pătratică $F_M = \frac{f^2}{n(n-1)}$	Valoare medie $M_{med} = M_E \pm F_M$	Eroare relativă $\frac{f}{E_4} \times 100$
a	0,780	0,771	+0,009	0,000081	0,0017	0,771±0,0017	1,1
	0,778		+0,007	0,000049			0,9
	0,770		−0,001	0,000001			0,1
b	0,766		−0,005	0,000025			0,6
	0,770		−0,001	0,000001			0,1
	0,778		+0,007	0,000049			0,9
c	0,767		−0,003	0,000009			0,3
	0,760		−0,011	0,000121			1,8
	0,778		+0,007	0,000049			0,9
d	0,780		+0,009	0,000081			1,1
	0,765		−0,006	0,000036			0,77
	0,772		+0,001	0,000001			0,1
e	0,765		−0,006	0,000036			0,77
	0,765		−0,006	0,000036			0,77
	0,770		−0,001	0,000001			0,1
	11,565		−0,003	0,000576			±0,2

*) 10,38 γ fenol/ml luat în analiză.

Tabela 5

RANDAMENT DE EXTRACŢIE

Fenol introdus în cumen, γ/ml	Fenol găsit în soluţie*), γ/ml	Randament de extracţie, %
3,35	3,346	99,25
8,9	8,84	99,36

*) Fenolul s-a determinat bromometric.

Reactivi

Hidroxid de potasiu *n* (soluţie în alcool izopropilic);
Alcool izopropilic p.a.

Aparatura

Voltmetru electronic Orion EMG (*V*);
Oscilator (*O*);
Rezistenţă decadică (*R*);
Electrozi de platină (*C*).
Schema instalaţiei este arătată în fig. 4.

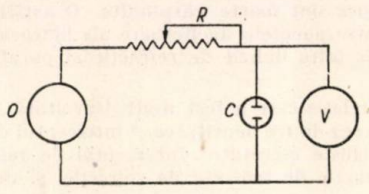


Fig. 4. Schema instalaţiei.

Modul de lucru

2 ml soluţie de analizat conţinînd aproximativ 0,2 g fenol se introduc într-un pahar de laborator de 250 ml, prevăzut cu agitator electromagnetic. Se adaugă 33 ml alcool izopropilic şi 20 ml apă. Volumul total este de 55 ml. Dacă volumul de soluţie de analizat este mai mic de 2 % faţă de total se face, cu apă, corecţia de volum. Se agită pînă cînd soluţia devine omogenă şi se introduc electrozii de platin. Se titrează cu hidroxid de potasiu *n*, cu ajutorul unei microbiurete de 10 ml. Se măsoară rezistenţa electrică pentru fiecare 0,4 ml hidroxid adăugat. Se fac două determinări pe aceeaşi probă.

Partea experimentală

Pentru punerea la punct a metodei, s-a folosit fenol pur $n_D^{40} = 1{,}54238$, iar verificările s-au făcut pe amestecuri sintetice.

Influenţa solventului

Pentru găsirea unui mediu omogen, s-au făcut încercări cu alcool etilic de 96% şi 40%, rezultatele în acest caz fiind necorespunzătoare. Rezultate mulţumitoare s-au obţinut cu alcool izopropilic 66%. Curba tipică de titrare este arătată în fig. 5.

Interferenţă. Încercările pe amestecuri sintetice cuprinzînd — printre altele — fenol, cumen, hidroperoxid de cumen, alcool cumilic, au dovedit valabilitatea metodei.

Eroarea metodei este de maximum ± 1,6%, iar reproductibilitatea este bună.

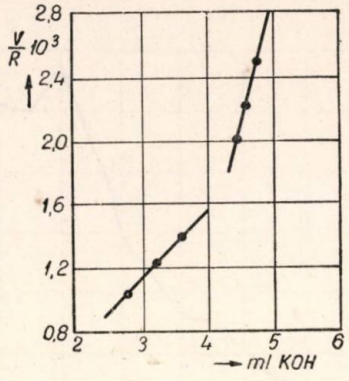


Fig. 5. Curba de titrare conductometrică.

Bibliografie

1. Sokolova J. J., J. *Prikl. Him.* 273, 1945; C.A. *40*, 33704.
2. Deichman V. M., *Ind. Eng. Chem.* Anal. Ed. *16*, 34, 1944.
3. Kartashevski A. I., *Neftianoe Khoz.*, *32*, 73, 1954; C.A. 48, 9276 e.
4. Ettinger M. B., Ruchoff C. C., Lihska J., *Anal. Chem. 23*, 1783, 1951.
5. Gibbs H. G., *J. Biol. Chem.*, *71*, 445, 1929; *72*, 649, 1927.
6. Bohdanexky M., *Chem. prumysl*, *4*, 25, 1954, Ref. Jur. Chim. 1954, 50252, p. 203.
7. Yaroslav F., *Coll. Czechoslov*, Chem. Com. *20* 298, 1955.
8. Shishikura Y., *J. Japan Bioch. Soc.*, *19*, 145, 1947; C.A. *46*, 1922 i.
9. Akamatsu Sh., *J. Japan Bioch. Soc. 39*, 203, 1952; C.A. *46*, 9142c.
10. Lutsinski N., *Zavoskaia Lab.*, *5*, 233, 1936; C. *1937*, I, 7672,
11. Babko N. *J. Obs. Him.* 874, 1945; C.A. *40*, 6359[6].
12. * * *, *Org. Synth.*, vol. I , p. 185.
13. Lastovski R. P., *Analiza tehnică în fabricarea produselor intermediare şi a coloranţilor*, 1949, Pozhimizdat 1949, p. 191.
14. Kolthoff I. M., *Z. anorg. Chem.*, 112, 187, 1920.

DETERMINAREA COMPONENŢILOR NAFTENICI ŞI AROMATICI ÎN FRACŢIUNEA 60—85 °C A OPT BENZINE ROMÎNEŞTI

M. Ilisei, M. Georgescu, Eugenia Constantinescu şi M. Muşoiu — Institutul Petrochim

Benzinele au devenit în industria mondială o sursă foarte importantă de materii prime pentru obţinerea de produşi chimici. Fracţiuni bine determinate de benzine, conţinînd anumiţi componenţi, sînt utilizate pe scară largă pentru aromatizare, obţinîndu-se benzen, toluen şi xileni, care sînt punctul de pornire pentru nenumărate produse chimice.

Din benzina de distilare primară, sau din cele de reformare şi cracare, se separă numeroase hidrocarburi de puritate tehnică, care sînt materii de bază de cea mai mare importanţă în industria chimică.

Un interes deosebit, din acest punct de vedere, îl prezintă fracţiunea 60—85°C a benzinelor. Această fracţiune conţine numai două naftene — metilciclopentanul şi ciclohexanul — iar dintre hidrocarburi aromatice numai una singură, benzenul.

Este cunoscută importanţa metilciclopentanului şi a ciclohexanului în procesul aromatizării fracţiunii C_6 a benzinelor pentru obţinerea benzenului. Reacţiile cele mai importante, producătoare de benzen în procesul de aromatizare, sînt dehidrogenarea ciclohexanului şi dehidroizomerizarea metilciclopentanului.

Ciclohexanul, ca atare, este materia primă pentru fabricarea fibrelor sintetice poliamidice nylon şi perlon. El poate fi separat din benzine, operaţia combinîndu-se şi cu izomerizarea metilciclopentanului la ciclohexan, sau poate fi obţinut prin hidrogenarea catalitică a benzenului provenit din aromatizare.

Apare evidentă importanţa cunoaşterii, nu numai a conţinutului de metilciclopentan ciclohexan şi benzen în benzine, dar şi repartizarea lor în fracţiuni înguste, caracteristice,

potrivit punctelor lor de fierbere, în complexul de compuşi în care se găsesc şi potrivit cu amestecurile azeotrope pe care le formează în cursul separărilor prin distilare.

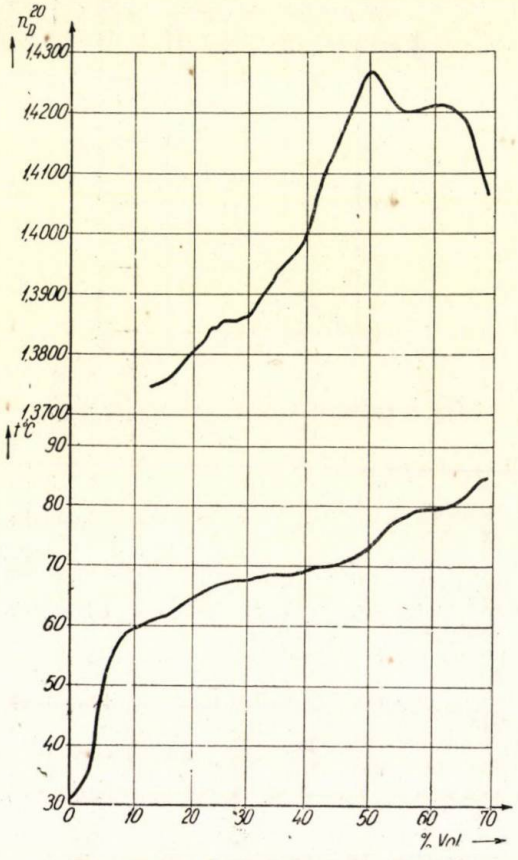


Fig. 1. Benzina *C*, Bălteni, fracţiunea 50 – 95°C.

Metodele de separare şi de dozare a hidrocarburilor din produsele de petrol au făcut progrese foarte mari în ultimele trei decenii.

În general, metodele de separare şi dozare a hidrocarburilor din acest interval se folosesc de următoarele metode [1]:

— fracţionarea în fracţiuni înguste, bine determinate, prin distilare normală;

— fracţionarea prin adsorbţie selectivă pentru separarea hidrocarburilor aromatice;

— distilarea extractivă şi distilarea azeotropă pentru separarea componenţilor avînd puncte de fierbere foarte apropiate, sau pentru obţinerea anumitor componenţi care, prin fracţionări normale, ar distila în amestecuri azeotrope nedorite;

— distilarea sub presiune redusă pentru separarea hidrocarburilor care, la presiunea obişnuită, au puncte de fierbere apropiate;

— extracţia cu solvenţi;

— cristalizarea fracţionată.

Toate aceste metode de separare, folosite singure şi combinate şi de cele mai multe ori repetate pînă la atingerea compoziţiei sau purităţii dorite, dau fracţiuni înguste sau mai largi ce conţin numai cîţiva componenţi caracteristici.

Aceste fracţiuni se analizează apoi prin metode fizice şi chimice. Printre metodele fizice cele mai uzitate sînt [2]: spectrometria în infraroşu şi în ultraviolet, spectrometria de masă şi metode care folosesc corelaţii între însuşirile fizice ale componenţilor.

Spectrometrul în infraroşu este indicat pentru analizarea fracţiunilor înguste, care să conţină cel mult 7—10 componenţi.

Spectrometrul de masă este capabil să dea conţinutul în hidrocarburi individuale sau grupe de hidrocarburi. În cazul hidrocarburilor individuale, este recomandabil să se lucreze cu o fracţiune destul de îngustă, ca să conţină numai un singur izomer al unei hidrocarburi. De exemplu, determinarea ciclohexanului şi metilciclopentanului într-o singură fracţiune este dificilă şi, deci, izolarea lor trebuie să se facă în fracţiuni separate.

Metodele de analiză bazate pe corelaţiile existente între însuşirile fizice sînt foarte răspîndite. O astfel de corelaţie este cea dintre punctele de fierbere ale hidrocarburilor pure şi diferenţele între indicii de refracţie ai parafinelor şi naftenelor.

O altă corelaţie care a fost mult dezvoltată în timpul din urmă este aceea dintre densitatea şi interceptul de refracţie al fracţiunii înguste cercetate. Interceptul de refracţie se exprimă în funcţie de indicele de refracţie şi densitate, calculîndu-se prin expresia $n - \frac{d}{2}$.

Corelaţia între densitate şi intercept, în fracţiuni înguste limitate, dă proporţia între parafinele şi naftenele existente în aceste fracţiuni.

O metodă veche de analiză, care însă se întîlneşte chiar în literatura de dată recentă, este aceea a punctului de anilină, care serveşte îndeosebi pentru determinarea conţinutului naftenic în amestecuri de naftene şi parafine.

Toate aceste metode presupun o prealabilă dezaromatizare a benzinei cercetate şi o fracţionare în fracţiuni înguste.

Dezaromatizarea se face, de obicei, prin adsorbţie pe silicagel, dar se foloseşte şi metoda sulfonării cu amestec de acid sulfuric şi pentoxid de fosfor.

Pentru fracţionări se folosesc coloane de 45—100 talere teoretice, la reflux total şi raţii de reflux de 33—100/1 însă unii cercetători au găsit că se pot obţine rezultate bune şi pe coloane mai puţin eficace avînd circa 11 talere teoretice, şi folosind o raţie de reflux 10/1 [3].

Dezaromatizarea prealabilă a benzinei este foarte importantă pentru fracţionările ulterioare, care se fac în scopul separării anumitor hidrocarburi în intervale de fierbere caracteristice. Se ştie că hidrocarburile aromatice sînt componenţii principali ai majorităţii amestecurilor azeotrope de hidrocarburi cu hidrocarburi. Astfel fiind, atît componenţii nearomatici ai acestor azeotropi, cît şi hidrocarburile aromatice, nu vor mai fierbe la nivelul temperaturilor lor normale de fierbere, ci sub aceste temperaturi, fiind împrăştiaţi de-a lungul unui interval de temperatură mai mult sau mai puţin larg, potrivit cu temperaturile de fierbere ale azeotropilor.

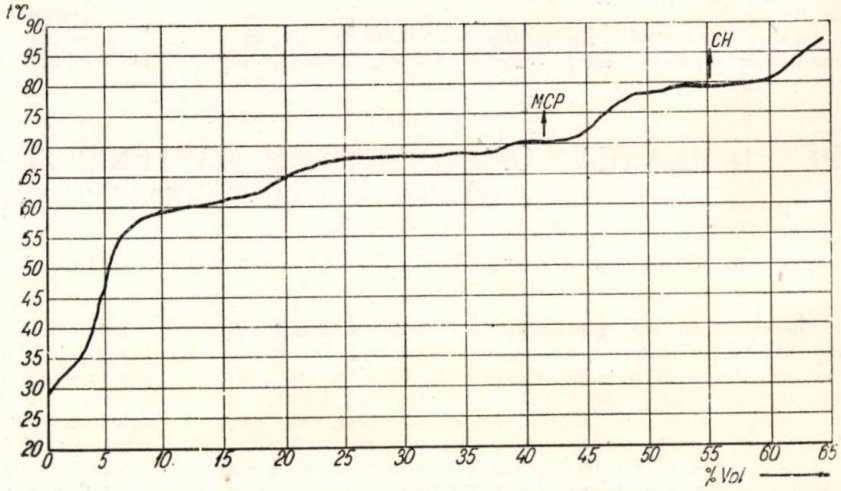


Fig. 2. Benzina *C*, Bălteni, fracţiunea 50 – 95°C, dezaromatizată.

Prin îndepărtarea hidrocarburilor aromatice dispar din benzină agenţii principali care formează azeotropi iar hidro-

carburile nearomatice rămase vor putea distila în fracționările ulterioare la temperaturi foarte apropiate de punctele lor normale de fierbere și vor putea fi, deci, mai ușor separate.

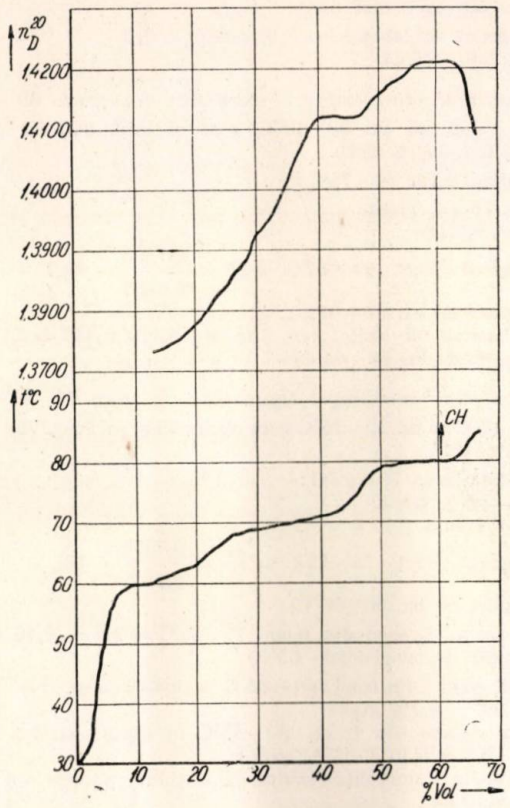


Fig. 3. Benzina A_3, Ticleni, fracțiunea 50 – 95°C.

Este preferabil ca îndepărtarea hidrocarburilor aromatice să fie făcută prin adsorbție pe silicagel, metodă care permite recuperarea integrală a hidrocarburilor aromatice și determinarea lor individuală cantitativă, prin distilare fină [1].

Partea nearomatică a benzinelor este, de asemenea, fracționată prin distilare fină în fracțiuni înguste caracteristice anumitor hidrocarburi, în care acestea pot fi determinate cantitativ prin metodele analitice arătate.

În cazul fracțiunii 60 — 85°C, care conține ca singure naftene metilciclopentan și ciclohexan, se separă din partea nearomatică a acestei fracțiuni o porțiune între 60 și 75 °C, care conține ca unică naftenă tot metilciclopentanul din benzina inițială și alta între 75 și 85°C având ca singură naftenă întreaga cantitate de ciclohexan din aceeași benzină. Temperatura de 75°C se găsește la mijlocul unui interval, în care, chiar și atunci cînd benzina conține hidrocarburi aromatice (benzen), nu distilă nici o naftenă; așadar, la acest nivel se poate separa în condițiile cele mai bune metilciclopentanul de ciclohexan. În cadrul Institutului Petrochim s-a desfășurat, în legătură cu problemele în curs de cercetare, un studiu analitic al compoziției naftenice și aromatice în intervalul 60—85°C pentru opt benzine românești selecționate. Aceste opt benzine au fost procurate din producția curentă a rafinăriilor urmărindu-se să fie reprezentative pentru anumite regiuni petrolifere sau schele. În felul acesta, s-au putut obține benzine din următoarele țițeiuri: parafinos (*C*) Moldova, intermediar (*B*) Moldova, parafinos (*C*) Bălteni-Oltenia, neparafinos (A_3) Ticleni-Oltenia, neparafinos (A_1) Pitești-Vest Muntenia, neparafinos (A_3) Gura Ocniței, parafinos (*C*) Boldești și parafinos (*C*) Berca.

Fiecare benzină a fost fracționată pe o coloană metalică, cu umplutură, pornind de la cantități de circa 30 l. Această fracționare s-a făcut în scopul concentrării fracțiunii urmărite între limite suficient de largi, încît să cuprindă în întregime metilciclopentanul, ciclohexanul și benzenul. Limitele de tăiere ale fracțiunii au fost alese între 50 și 95°C, în timp ce cele trei hidrocarburi trec în mod obișnuit între 64 și 85°C.

Fracțiunea 50—95°C obținută a fost cercetată atît ca atare, cît și după dezaromatizare.

Pentru a obține o imagine calitativă a compoziției în intervalul 60—85°C, fracțiunea 50—95°C brută a fost distilată pe o coloană de laborator de 25 talere teoretice, cu o rație de reflux de 10/1, trasîndu-se, în aceste condiții, curba de distilare și curba indicilor de refracție.

Pe de altă parte, fracțiunea 50—95°C, dezaromatizată prin rafinare cu acid sulfuric de 98,4 % pînă la indice de refracție constant, a fost fracționată pe o coloană de laborator de 36 talere teoretice, cu o rație de reflux de 20/1, trasîndu-se curba de distilare între 60 și 85°C și obținîndu-se fracțiunile 60—75°C și 75—85°C, conținînd ca naftene numai metilciclopentan și respectiv ciclohexan.

Fracțiunile 60—75 °C și 75—85°C au fost analizate în privința conținutului lor naftenic și parafinic. Valorile obținute au fost raportate succesiv la fracțiunile din care proveneau pînă la benzina brută inițială.

Fracționarea fină a benzinei brute din intervalul 50—95°C și determinarea repartiției benzenului în porțiunile 60—75°C și 75—85°C au completat lucrarea.

Metodele analitice folosite pentru stabilirea compoziției în fracțiuni înguste au fost următoarele:

— pentru determinarea hidrocarburilor aromate: sulfonarea cu acid sulfuric de 98,4 %, comparativ cu sulfonarea cu amestec de acid sulfuric și pentoxid de fosfor și alte metode ca dispersia specifică și cromatografia;

— pentru determinarea naftenelor în fracțiunile dezaromatizate s-a utilizat metoda punctului de anilină, uzînd de constante caracteristice fiecărei fracțiuni stabilite recent în

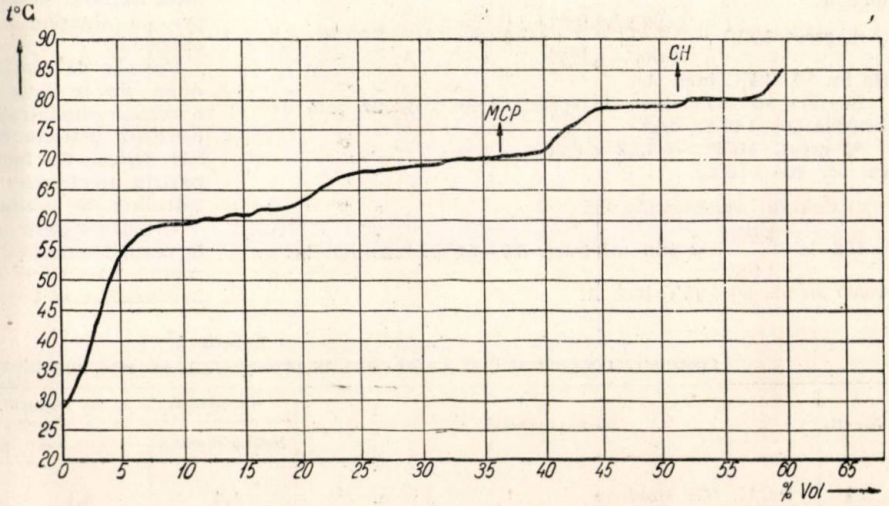


Fig. 4. Benzina A_3, Ticleni, fracțiunea 50 — 95°C, dezaromatizată.

lucrările unor cercetători ai Academiei R. P. R. (nepublicate).

Pentru exemplificarea modului de calcul al concentrațiilor metilciclopentanului, ciclohexanului și benzenului în benzinele

analizate, se arată în cele ce urmează un asemenea calcul în cazul benzinei intermediare (*B*) Moldova:

a) Fracţia 50—95°C incl. A

Analiza pe clase de hidrocarburi:

$P = 69{,}1\%$ greut.

$N = 23{,}5\%$ greut.

$A = \frac{7{,}4\ \%\ \text{greut.}}{100{,}0}$

$d_{15} = 0{,}7157$

% vol. as. bz. 50—140°C = 36,2

% greut. as. bz. 50—140°C = 36

b) Fracţia 50—95°C dezaromatizată

Analiza pe clase de hidrocarburi:

$P = 74{,}8\%$ greut.

$N = \frac{25{,}2\%\ \text{greut.}}{100{,}0}$

$d_{15} = 0{,}7069$

c) Fracţionarea bz. 50—95°C dezaromatizată.

Bază: 1 000 ml fracţ. 50—95°C dezaromatizată.

Fracţ. °C	Vol fracţ. ml	P.A. °C	d_{15}	Compoziţia în % greut. as. fracţiunii corespunzătoare		
				P	*N*	Total
60—75	454	57,9	0,6929	68,3	31,7	100,0
75—85	100	36,5	0,7647	16,4	83,6	100,0

1 000 ml fracţ. 50—95°C dezarom. corespunde la:

$$\frac{1\,000 \times 100}{(100 - 7{,}4)} = \frac{1\,000 \times 100}{92{,}6} = 1\,080 \text{ ml bz. } 50\text{—}95°\text{C incl. } A$$

d) Calculul concentraţiei MCP

Din 1 080 ml bz. 50—95°C incl. *A* s-au obţinut 454 ml fracţ. 60—75°C dezarom.

Din 1 000 ml se va obţine:

$$\frac{1\,000 \times 454}{1\,080} = 420 \text{ ml fracţ. } 60\text{—}75°\text{C dezarom.}$$

420 ml × 0,6929 = 291 g fracţ. 60—75°C dezarom. în 1 000 ml. bz. 50—95°C incl. *A*.

291 g × 0,317 = 92,2 g MCP în 1 000 ml bz. 50—95 °C incl. *A*.

$$\%\ \text{greut. MCP} = \frac{92{,}2 \times 100}{1\,000 \times 0{,}7157} = 12{,}8$$

(în bz. 50—95°C incl. *A*).

Benzina 50—95°C incl. *A* reprezintă 36% greut. faţă de benzina 50—140°C, deci:

% greut. MCP = 12,8 × 0,36 = 4,6%

(în bz. 40—140°C).

e) Calculul concentraţiei CH

$$108 \times \frac{1\,000}{1\,080} = 100 \text{ ml fracţ. } 75\text{—}85°\text{C dezarom. în}$$

1 000 ml bz. 50—95°C incl. *A*.

100 ml × 0,7647 = 76,5 g fracţ. 75—85°C dezarom. în 1 000 ml bz. 50—95°C incl. *A*.

76,5 g × 0,836 = 63,9 g CH în 1 000 ml bz. 50—95°C incl. *A*.

$$\%\ \text{greut. ciclohexan} = \frac{63{,}9 \times 100}{1\,000 \times 0{,}7157} = 8{,}9$$

(în bz. 50—95°C incl. *A*).

% greut. ciclohexan = 8,9 × 0,36 = 3,2

(în bz. 50—140°C).

f) Calculul concentraţiei benzenului din fracţ. 60—75°C

Din 1 000 ml bz. 50—95°C s-au obţinut 350 ml fracţ. 60—75°C (= 35% vol.).

Analiza fracţ. 60—75°C:

$A = 16{,}4\%$ greut.

$d_{15} = 0{,}7103$

$$\%\ \text{greut. fracţ. } 60\text{—}75°\text{C} = 35 \times \frac{0{,}7103}{0{,}7157} = 34{,}7$$

(în raport cu bz. 50—95°C).

% benzen din fracţ. 60—75°C = 16,4 × 0,347 = 5,7

(în raport cu bz. 50—95°C).

g) Calculul concentraţiei benzenului din fracţ. 75—85°C

Din 1000 ml bz. 50—95°C s-au obţinut 150 ml fracţ. 75—85°C (= 15% vol).

Analiza fracţ. 75—85°C:

$A = 3{,}8\%$ greut.

$d_{15} = 0{,}7651$

$$\%\ \text{greut. fracţ. } 75\text{—}85°\text{C} = 15 \times \frac{0{,}7651}{0{,}7157} = 16$$

(în raport cu bz. 50—95°C).

% greut. benzen din fracţ. 75—85°C = 3,8 × 0,16 = 0,6 (în raport cu benzen 50—95°C).

Total benzen din fracţ. 60—85°C în raport cu bz. 50—95°C: 5,7 + 0,6 = 6,3% greut.

Total benzen din fracţ. 60—85°C în raport cu bz. 50—140°C: 6,3 × 0,36 = 2,3% greut.

În tabela 1 sînt date rezultatele obţinute pe cele opt benzine analizate.

Examinînd rezultatele din tabela 1 se observă că benzinele (*C*) Moldova şi (*B*) Moldova sînt foarte asemănătoare; rămîne să se verifice în viitor dacă această asemănare nu se datoreşte cumva unei selecţionări puţin riguroase a ţiţeiului în perioada cînd au fost luate probele de la rafinărie.

În continuare se dau cîteva dintre curbele de distilare şi curbele indicilor de refracţie ale benzinelor în intervalul între iniţial şi 85°C. Aceste curbe dau indicaţii preţioase asupra posibilităţilor de separare prin distilare a hidrocarburilor naftenice.

Curbele de distilare a benzinelor dezaromatizate permit, după cum se poate constata prin măsurarea palierelor, să se aprecieze concentraţia anumitor hidrocarburi. Astfel, se poate constata perfecta concordanţă între concentraţiile MCP şi CH deduse din lungimea palierelor (ţinînd seamă de compoziţia azeotropilor acolo unde este cazul) şi concentraţiile calculate din tabela 1 pe baza rezultatelor analitice.

Urmărind curba indicilor de refracţie a fracţiunii 50—95°C, în cazul benzinei (*C*) Bălteni (fig. 1), se constată creşterea ei rapidă între 69 şi 73°C datorită amestecurilor azeotrope cu benzenul ce se formează în acest interval (tabela 2).

Tabela 1

COMPOZITIA NAFTENICĂ ŞI AROMATICĂ ÎN INTERVALUL 60—85°C PENTRU OPT BENZINE ROMÎNEŞTI

Nr. crt.	Benzina analizată	Compoziţia % g. as. fracţiunii 50 — 150°C			Observaţii
		Metilciclopentan	Ciclohexan	Benzen	
1	Paraf. (*C*) Moldova	4,4	3,1	*)	*) Nu s-a determinat
2	Interm. (*B*) Moldova **)	4,6	3,2	2,3	**) Fracţ. pînă la 136°C
3	Paraf. (*C*) Bălteni-Olt	2,9	4,1	1,5	
4	Neparaf. (A_3) Ţicleni-Olt	2,6	3,5	0,5	
5	Neparaf. (A_1) Piteşti V. Muntenia	3,5	4,0	1,5	
6	Neparaf. (A_3) Gura Ocniţei	6,5	3,9	2,4	
7	Paraf. (*C*) Boldeşti	2,6	2,5	1,1	
8	Paraf. (*C*) Berca	3,5	2,4	4,0	

Tabela 2

AMESTECURI AZEOTROPE FORMATE DIN HIDROCARBURI CU HIDROCARBURI ÎN INTERVALUL 60–85°C

Comp. *A*	p. f. Comp. *A*	Comp. *B*	p. f. Comp. *B*	% *A*	p. f. azeotrop	Referinta
1	2	3	4	5	6	7
n-hexan	68,8	Metilciclopentan	71,95	<75	<67,9	Lecat, p. 306
Benzen	80,2	*n*-hexan	68,95	5	68,87	Horsley
Benzen	80,2	metilciclopentan	71,8	9,4	71,4	Perry, p. 643
Benzen	80,2	2,4 dimetilpentan	80,6	48,4	75,2	Horsley, p. 113
Benzen	80,2	2, 2, 3, trimetilbutan	80,8	50,5	76,6	Horsley, p. 113
Benzen	80,2	ciclohexan	80,8	55	77,5	Perry, p. 645
Benzen	80,15	3, 3 dimetilpentan	86,1	72 mol	78,7	Lecat, p. 307
Benzen	80,2	2, 3 dimetilpentan	89,8	79,5	79,2	Horsley, p. 113
Benzen	80,2	2, 2, 4 trimetilpentan	99,2	97,9	80,1	Horsley, p. 113
Ciclohexan	80,78	2, 2, 3, trimetilbutan	80,8	47,8	80,2	Horsley, p. 113

Peste 73°C curba n_D^{20} cade datorită scăderii concentrației benzenului, urmînd o nouă creștere ușoară la 79–80°C corespunzătoare cu palierul ciclohexanic de pe curba de distilare.

Curbele corespunzătoare ale benzinei A_3 Țicleni (fig. 3) au un caracter deosebit, datorită conținutului foarte mic de benzen al acestei benzine. Curba n_D^{20} crește și aici între 69–71°C și, după un scurt platou, își continuă creșterea mai lent, corespunzător cu creșterea concentrației de ciclohexan. al cărui palier este foarte distinct pe curba de distilare.

În fig. 2 și 4, se pot vedea curbele corespunzătoare ale fracțiunii 50–95°C dezaromatizate. Este evident că palierele de data aceasta, sînt mult mai clare și corespund mult mai apropiat punctelor de fierbere normale ale hidrocarburilor pe care le reprezintă, aceasta datorîndu-se lipsei benzenului, care este principalul agent azeotropic în acest interval.

Bibliografie

1. Rossini F. D., Mair B. J. și Streiff A. J., *Hydrocarbons from petroleum*, 1953.
2. Martin C. C., Kurtz S. S. Jr. și alții, *Anal. Chem*, 28, 490, 1956.
   Wood J. C. S., Sankin, Albert, Martin C. C., *Ibidem*, 28, 526, 1956.
3. Wagner M., *Chem. Tech.* 7, 407–409, 1957.
4. Horsley L. H., *Tabele de azeotropi*, Moscova, 1951.

METODĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA POLAROGRAFICĂ A Pb CA IMPURITATE ÎN ALIAJUL Cd-Sn

Cercetător principal Gh. Bălășescu

Unul dintre aliajele folosite drept contra-electrod în redresorii cu seleniu este aliajul de Cd-Sn.

Utilizarea acestui aliaj în acest scop s-ar datori, în parte, punctului de topire coborît (175°C), care permite a fi aplicat pe stratul de seleniu prin pulverizare, fără a-i modifica structura sau comportarea electrică, iar pe de altă parte, formării seleniurii de Cd care, după unele teorii moderne în semiconductori, ar explica fenomenul de redresare în joncțiunea seleniurii de cadmiu-seleniu.

Pentru a evita orice efecte secundare nedorite, trebuie ca aliajul să fie cît mai pur posibil.

Este bine cunoscut că, atît cadmiul, cît și staniul, conțin — în general — ca impuritate plumbul. Pentru dozarea acestui element, chimia analitică folosește metoda de dozare electrochimică și metoda gravimetrică, dozîndu-l sub formă de $PbSO_4$ sau $PbCrO_4$.

Faptul că, în condițiile analizelor în serie, metoda polarografică de analiză prezintă, pe lîngă exactitate și posibilități mai rapide de execuție, ne-a determinat să încercăm dozarea acestui element polarografic.

Observațiile polarografice făcute cu ocazia dozării plumbului, care, în aliajul de Cd–Sn (folosit în institutul nostru) se găsește în concentrație de 0,1–0,25%, ne-a condus la stabilirea unei metode rapide de analiză polarografică a plumbului în prezența cadmiului.

Plumbul se depune pe electrodul picător de mercur la diferite potențiale, în funcție de mediu, și corespunde reducerii ionilor de plumb la metal. Este unul dintre elementele dozabile corect prin metoda polarografică și în literatură există stabilite numeroase metode de determinare, potrivit naturii substanței de analizat, concentrației plumbului în ea și existenței celorlalți ioni în substanța de analizat.

Astfel sînt cunoscute metodele de dozare a plumbului în bromuri de plumb, aliaje antifricțiune de tip Cu–Pb, aliaje Cu–Pb–Sn–Ag, cu un conținut de 10–40% Pb [1], în bromuri cu staniu cu 0,6–10% [2]; în compoziții de lagăre de tip Sn–Pb–Sb–Cu, cu un conținut de plumb pînă la 70% [3]; în Sb [4]; în Sn [5]; în Al [6]; în Mg [7]; în Cd [8]; în Cu [9]; în Zn [10]; în alamă [11] și în oțel [12, 13].

Dintre metodele existente în literatură pentru dozarea plumbului singurele metode mai simple care pot fi aplicabile la dozarea plumbului ca microcomponent în aliajele de Cd–Sn sînt: metoda de dozare în staniu [5] și metoda de dozare în cadmiu pur [8].

Metoda de dozare a plumbului în staniu folosește pentru punerea în soluție apă regală și necesită o evaporare de 4–5 ori, cu HCl conc. pînă la îndepărtarea Sn sub formă de $SnCl_4$ volatilă. Dozarea polarografică cantitativă se efectuează în mediu de acid tartric, tartrat acetic sau acetat de amoniu în atmosferă de azot, folosindu-se un adaos etalon.

Metoda este aplicabilă pentru dozarea unui conținut mic de plumb, permițînd determinarea concomitentă a Cu, Bi, Cd, Zn, la un conținut de impurități peste 0,01%.

Metoda de dozare a plumbului în cadmiu pur (pentru un conținut peste $5 \cdot 10^{-4}$%) utilizează la dizolvare acidul azotic. Pentru separarea plumbului, se folosește adăugarea unui conținut de 0,03 — 0,05% g $FeCl_3$ care, precipitînd ca hidroxid feric prin adăugarea unui exces de amoniac, acționează ca un colector, coprecipitînd cantitativ tot plumbul. După filtrare și spălare, cadmiul fiind îndepărtat, se dizolvă precipitatul în HCl la cald, apoi se concentrează și se adaugă în picături clorhidrat de hidrazină, pînă la dispariția colorației galbene, cînd ionii de Fe^{3+} au fost reduși la Fe^{2+}. Se trece în balon cotat și se polarografiază în atmosferă de

hidrogen, folosindu-se un adaos etalon. Întrucît polarogramele în mediu acid pot prezenta un maxim, se adaugă 5 ml gelatină 2%.

Principiul metodei. Pentru analiza polarografică a plumbului în aliajul de Cd—Sn, încă de la început ne-am fixat ideea îndepărtării unuia dintre cele două elemente din soluții. Deoarece staniul este indezirabil în soluțiile de polarografiat și îndepărtarea sa se face mai ușor, am folosit acid azotic concentrat pentru punerea în soluție a ionilor de cadmiu și plumb, îndepărtîndu-se, totodată, staniul ca acid metastanic, operație analitică, care—după părerea noastră — este mai simplă decît îndepărtarea sa sub formă de tetraclorură de staniu volatilă, așa cum se folosește în metodele lui P l e t e n e v de dozare a plumbului în staniu [9].

în literatură [15] se recomandă folosirea acestui electrolit de bază pentru dozarea simultană a Cu, Bi, Pb și Cd, ca microcomponenți.

— Utilizînd ca electrolit indiferent KCN, depunerea polarografică a ionilor de Pb și de Cd se face la o diferență de potențial de 0,4 V.

Modul de lucru. În încercările noastre de dozare polarografică a Pb în aliajul de Cd—Sn, am folosit pe rînd ca electroliți de bază: acidul acetic, fluorura de sodiu, acetatul de amoniu, cianura de potasiu și acidul citric. În alegerea acestor soluții de bază, am fost conduși de ideea găsirii unui mediu care să prezinte o diferență între potențialele de semiundă ale ionilor de Pb și Cd, mai mare de 0,2 V, întrucît numai în aceste condiții s-ar putea obține — la depunerea plumbului — o

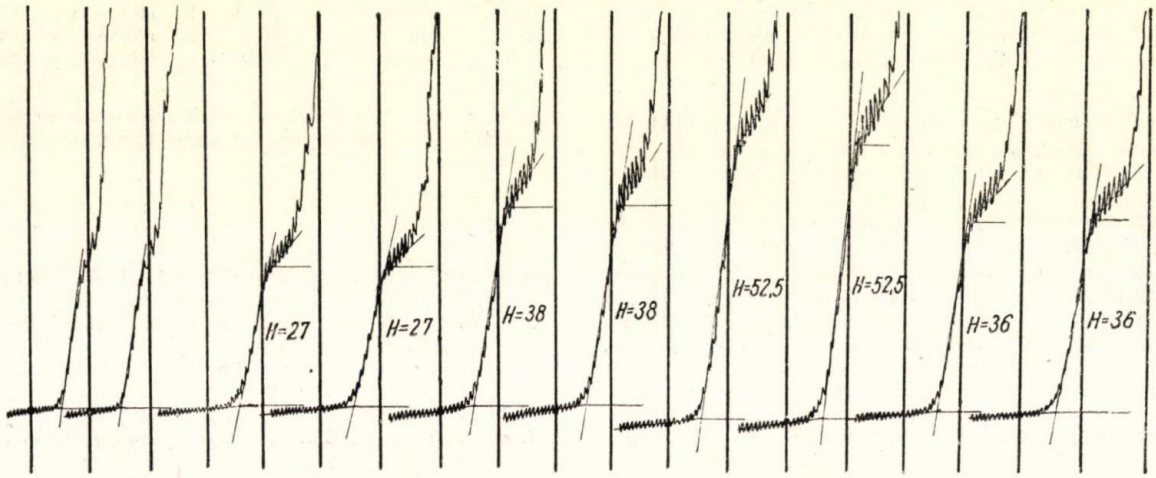


Fig. 1. Determinarea Pb în prezența Cd în mediu de acetat de amoniu.

Concentrația ionilor de Pb γ/ml	Volum total ml	Electrolit indiferent CH_3COONH_4 *M* ml	Curbele polarografice	Sensibilitatea galvanometrului
112	4	2	1 : 2 3 : 4 5 : 6	1/100 1/70
162	4	2	7 ; 8 9 ; 10	1/70 1/100

Ținînd seamă că la separarea plumbului din soluția care conține și ioni de cadmiu ca macrocomponent (30—35%) se poate realiza analiza numai prin coprecipitare cu hidroxid feric, așa cum prevăd K r o s s i n și W a g n e r [10], la metoda de dozare a plumbului în cadmiu și că operațiile de filtrare și de spălare a precipitatului, punerea în soluție și reducerea ionilor ferici în ioni feroși cu ajutorul hidrazinei, prelungesc durata de execuție a analizei și dau posibilitatea introducerii unor erori, ne-am gîndit la posibilitatea dozării plumbului în prezența cadmiului. După îndepărtarea prin filtrare a acidului metastanic, soluția azotică conținînd ioni de cadmiu și plumb este concentrată și trecută la balon cotat, eliminîndu-se în felul acesta o serie de operații analitice.

Pentru polarografierea soluției, s-au experimentat diverse soluții de bază, în vederea obținerii unor trepte măsurabile. Analizînd datele din literatură [14], în privința potențialului de semiundă al plumbului și al cadmiului, corespunzătoare depunerii ionilor acestor elemente pe electrodul picător de mercur, se trag următoarele concluzii:

— În mediu acid, diferența dintre potențialele de semiundă la depunerea plumbului și a cadmiului este de 0,2 V, plumbul avînd un potențial de semiundă de —0,43 V, iar cadmiul —0,63 V. Este același potențial de semiundă care caracterizează depunerile acestor elemente în mediu neutru.

— În mediu alcalin nu apare nici o diferență între potențialele de semitreaptă ale acestor două elemente, în soluții de hidroxizi alcalini de concentrație 1 mol, potențialele de semitreaptă fiind de —0,80 V.

— În soluțiile de acid acetic, diferența dintre cele două potențiale rămîne în jurul valorii de 0,23 V.

— Folosind ca electroliți indiferenți acidul tartric și tartrații, se obține o diferență între cele două potențiale de semiundă ale plumbului și ale cadmiului, de 0,16 V. De altfel, curbă polarografică măsurabilă. Prin folosirea acidului acetic și a fluorurii de sodiu ca soluții de bază în concentrație *M*, nu s-au putut obține curbe polarografice bine definite, dispărînd aproape în întregime treapta superioară a plumbului, din cauza curentului de difuzie a ionilor de cadmiu, care, în soluție de polarografiat, se găsesc în concentrație de aproximativ 200 de ori mai mare decît concentrația ionilor de plumb. Această diferență de concentrație rămîne constantă la diferitele concentrații ale ionului de analizat în soluția de polarografiat.

— Utilizînd ca electrolit indiferent acetatul de amoniu în concentrație *M*, s-au putut obține curbe polarografice reproductibile și măsurabile la depunerea ionilor de Pb în prezența Cd.

Polarograma din fig. 1 s-a efectuat la o concentrație a acetatului de amoniu de 0,5 *M*, folosindu-se în celula polarografică 2 ml soluție de analizat și 2 ml acetat de amoniu. Curbele polarografice *1* și *2* s-au efectuat la o diferență de potențial de 0,2 V între abscise, la sensibilitate de 1/100. Curbele polarografice *3* și *4*, în aceleași condiții, însă cu diferență de potențial între abscise de 0,1 V. Polarogramele *5* și *6* sînt efectuate la o sensibilitate de 1/70, pe aceeași soluție de analizat. Polarogramele *7*, *8*, *9* și *10* sînt ale soluției de analizat conținînd și adaosul etalon; primele două efectuîndu-se la sensibilitatea de 1/70, cele din urmă la 1/100, cu o diferență de potențial între abscise de 0,1 V. Concentrațiile ionilor de plumb în soluțiile de polarografiat au un titru de 112 γ, respectiv 168 γ, conținutul de plumb determinat în aliajul de Cd—Sn este de 0,14 %.

— Prin folosirea cianurii de potasiu 1 *M* ca soluție de bază la determinarea plumbului în prezența cadmiului ca microcomponent în aliajul Cd—Sn, s-au obținut polarograme mult mai bune decît în mediu de acetat de amoniu,

treapta superioară a plumbului fiind mai bine definită şi mai uşor măsurabilă. Polarograma din fig. 2, efectuată în condiţii similare celei în acetat de amoniu pe aceeaşi soluţie de analizat, la sensibilităţi 1/70 şi 1/100, cu diferenţe de

citric de concentraţie 3 *M*. Soluţia din celula polarografică conţine 3 ml acid citric 3 *M* şi 2 ml din soluţia de analizat. Primele şapte curbe polarografice sînt efectuate pe soluţia de analizat la sensibilităţi 1/100 şi 1/70, iar următoarele

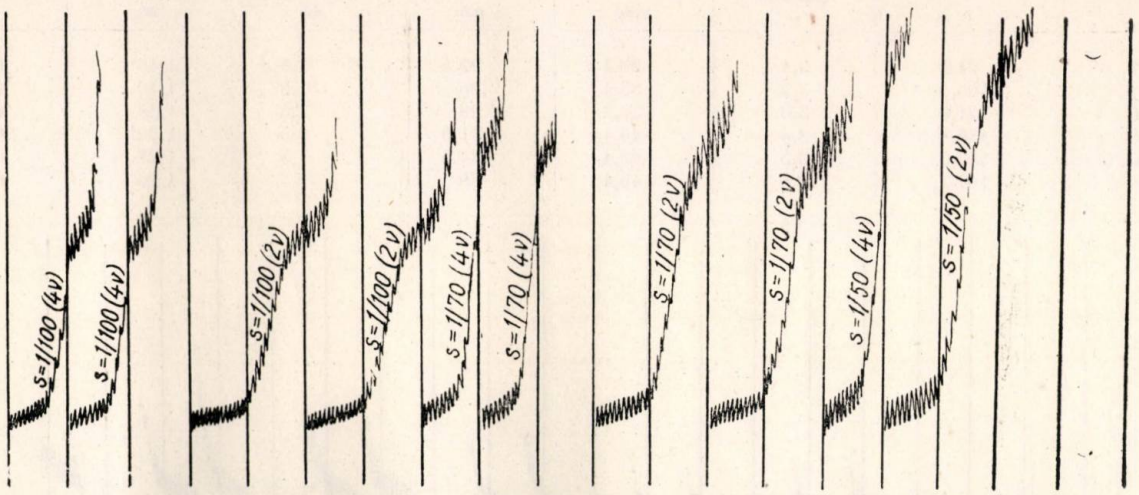


Fig. 2. Determinarea Pb în prezenţa Cd în mediu de cianură de potasiu. S = 1/70 – 1/100.

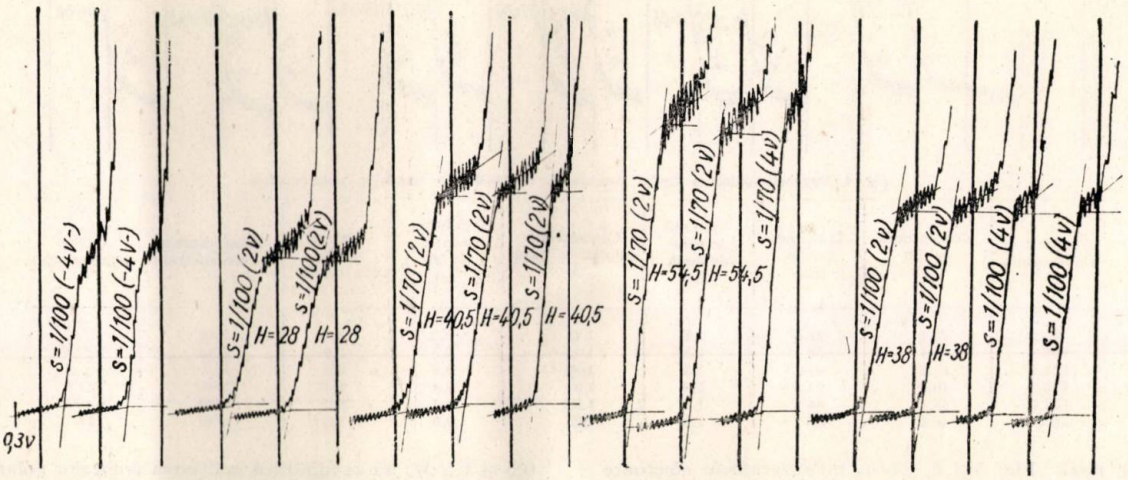


Fig. 3. Determinarea Pb în prezenţa Cd în mediu de acid citric. S = 1/70 – 1/100.

potenţial între abscise de 0,1 şi 0,2 V, se remarcă printr-o alură mai corectă a curbelor şi printr-o perfectă reproductibilitate, ceea ce ne îndeamnă să recomandăm folosirea cianurii de potasiu la dozarea Pb în prezenţa Cd, în aliajul Cd – Sn. Încercări sumare – pentru care nu anexăm polarograme – ne-au permis să observăm că, prin scăderea *p*H-ului în soluţia cianurică de polarografiat, treapta superioară a plumbului devine mai orizontală.

Toxicitatea bine cunoscută a cianurii de potasiu, care – în concentraţiile din celula polarografică – este în jurul valorii dozei letale, necesită precauţii deosebite de lucru, ceea ce face puţin recomandabilă utilizarea ei. În acest sens, s-a căutat folosirea unui alt mediu care să dea rezultate asemănătoare. S-a găsit prin experimentări, că acidul citric folosit ca electrolit indiferent în concentraţii mai mari decît cele obişnuite polarografice (3 – 5 *M*) are ca rezultat obţinerea unor curbe polarografice bine definite, reproductibile şi uşor măsurabile, la depunerea ionilor de Pb pe electrodul picător de mercur, chiar în prezenţa unor concentraţii mari de cadmiu, ceea ce ne-a determinat să recomandăm această din urmă soluţie. Polarograma anexată la sfîrşitul lucrării este executată în aceleaşi condiţii ca şi celelalte două, despre care am vorbit mai sus, în mediu de acetat de amoniu şi în mediu de cianură de potasiu. S-a utilizat ca electrod indiferent acid

şapte pe soluţia de analizat conţinînd şi adaosul etalon. Volumul soluţiei de polarografiat este constant 4 ml, concentraţiile ionilor de Pb fiind de 112 γ/ml, respectiv 182 γ/ml.

Cele trei polarograme efectuate în aceleaşi condiţii, însă folosind ca soluţii de bază acetatul de amoniu, cianura de potasiu şi acidul citric, prezintă alura curbelor polarografice la dozarea plumbului în prezenţa cadmiului (fig. 1, 2 şi 3).

Proporţionalitatea dintre concentraţia ionilor de plumb şi înălţimea treptelor. Valabilitatea metodei este asigurată prin stabilirea proporţionalităţii între concentraţia ionilor de plumb şi înălţimea treptelor polarografice. Pentru aceasta, s-au trasat curbele polarografice pe o soluţie conţinînd ioni de plumb în concentraţie crescîndă. Condiţiile de lucru sînt arătate în tabela 1.

Ca electrolit indiferent s-a folosit acidul citric 3 *M*; pentru mărirea concentraţiei ionilor de plumb, s-a utilizat $Pb(NO_3)_2$ cu titru 200 γ.

Rezultatele obţinute verifică proporţionalitatea dintre înălţimea treptei şi concentraţie (fig. 4).

Concentraţia electrolitului indiferent. S-a căutat să se stabilească dacă folosirea electrolitului indiferent în concentraţii diferite modifică înălţimea treptei şi alura curbei polarografice. În acest sens, au fost trasate curbe polarografice, în condiţii de lucru în care nu s-a modificat decît concentraţia

Tabela 1

Curba polarografică	Conținut de Pb γ	Volumul soluției din celula polarografică	Concentrația de Pb γ/ml	Înălțimea treptei mm	Volumul soluției de bază ml	Concentrația soluției de bază în celulă *M*	Volumul adaus de Pb ml
1 : 2	91,2	3,1	29,4	22,5	1,5	1,45	0,1
3 : 4	106,4	3,2	33,4	26	1,5	1,40	0,2
5 : 6	121,6	3,3	37,2	29	1,5	1,36	0,3
7 : 8	136,8	3,4	40,4	31,5	1,5	1,32	0,4
9 : 10	152,0	3,5	43,4	34,5	1,5	1,28	0,5
11	167,2	3,6	46,4	39	1,5	1,25	0,6

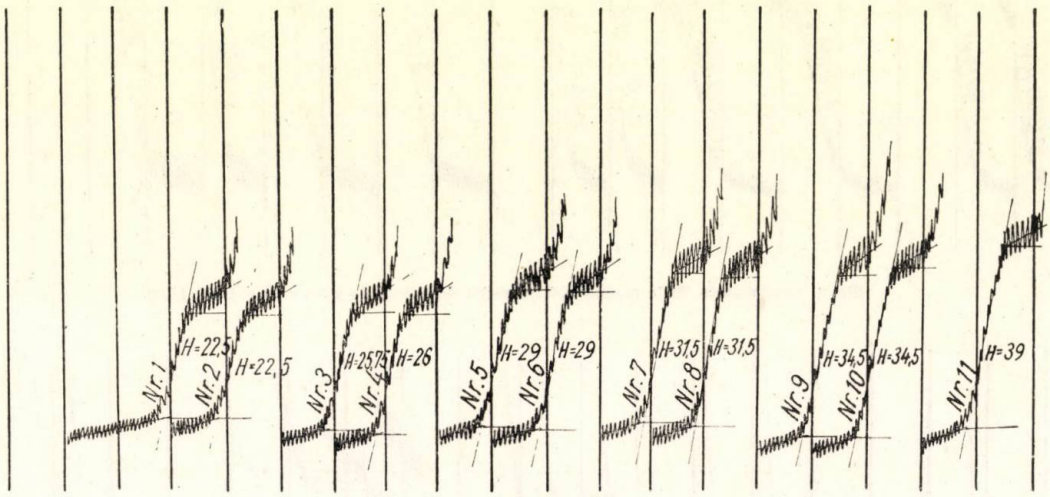


Fig. 4. Proporționalitatea dintre combinații și înălțimea treptelor polarografice.

Conținut de Pb în celulă	Concentrația de Pb γ/ml	Înălțimea treptei mm	Volumul soluției de bază ml	Concentrația soluției de bază *M*	Volum adaos de Pb ml	Volum soluție din celulă	Sensibilitatea galvanometrului	Curba polarografică
91,2	29,4	22,5	1,5	1,45	0,1	3,1	1/40	1 : 2
106,4	33,4	26	1,5	1,40	0,2	3,2	1/40	3 : 4
121,6	37,2	29	1,5	1,36	0,3	3,3	1/40	5 : 6
136,8	40,4	31,5	1,5	1,32	0,4	3,4	1/40	7 : 8
152,0	43,4	34,5	1,5	1,28	0,5	3,5	1/40	9 : 10
167,2	46,4	39	1,5	1,25	0,6	3,6	1/40	11

soluției de bază. Fig. 5 și 6 conțin polarogramele efectuate în acest scop, la sensibilități diferite ale galvanometrului: 1/50; 1/40; 1/30; 1/20; 1/15.

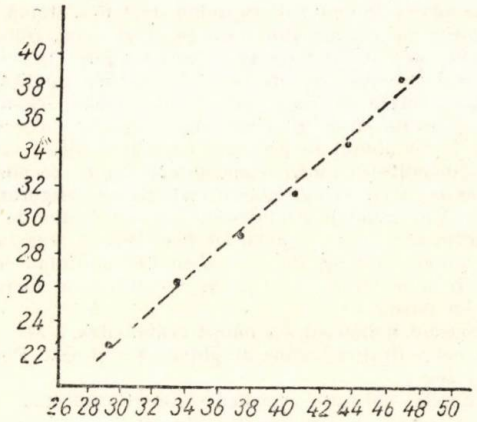


Fig. 4 a. Dependența între concentrație și înălțimea treptelor polarografice.

Condițiile de lucru sînt arătate în tabela 2.

Din examinarea curbelor polarografice, tragem concluzia că, prin variația concentrației electrolitului indiferent între 0,5 și 1,5 *M*, nu se modifică înălțimea treptelor polarografice, dar oscilațiile galvanometrului devin mai mari. Deci, nu apar modificări care să influențeze determinările cantitative.

La începutul polarogramei nr. 5, s-a înregistrat variația curentului cu tensiunea, prin folosirea unei rezistențe de 0,3 *M*Ω în locul celulei polarografice pentru etalonarea ordonatei în μA, la cele cinci sensibilități folosite ale galvanometrului.

Raportul Pb/Cd. Determinările polarografice s-au efectuat asupra aliajului de Cd—Sn, care are un conținut de cadmiu între 30 și 35%; majoritatea determinărilor de plumb au indicat o concentrație a acestuia în jurul valorilor de 0,15% —0,20%, deci un raport de 1/100—1/200 între concentrația impurității și a macrocomponentului.

Pentru generalizarea metodei, este necesar să se constate în ce măsură dozarea polarografică a plumbului în prezența cadmiului devine valabilă la concentrații mai mici ale plumbului, deci pentru un raport Pb/Cd mult mai mare. Determinările s-au executat cu ajutorul soluțiilor etalon de cadmiu și de plumb, de concentrații alese potrivit soluției de polarografiat ce s-ar fi obținut la executarea unei analize de aliaj Cd—Sn, cu un conținut de plumb de 10 pînă la 20 de ori mai mic decît în aliajul pe care-l aveam la dispoziție. Pentru aceasta, s-au folosit etaloane de azotat de cadmiu cu titru de 8 000 γ și azotat de plumb cu titru de 152 γ. S-au realizat două soluții, A și B, care au fost apoi supuse analizei polarografice (tabela 3).

Tabela 2

Fig.	Concentrația ionilor de Pb γ/ml	Soluția de bază și concentrația folosită	Concentrația de bază în celulă	Volumul soluției din celula polarografică ml	Sensibilități ale galvanometrului la curbele polarografice				
					1 : 50	3 : 4	5 : 6	7 : 8	9 : 10
5	25,3	Acid citric 3 *M*	1,5 *M*	3	1/50	1/40	1/30	1/20	1/15
6	25,3	Acid citric 3 *M*	0,5 *M*	3	1/50	1/40	1/30	1/20	1/15

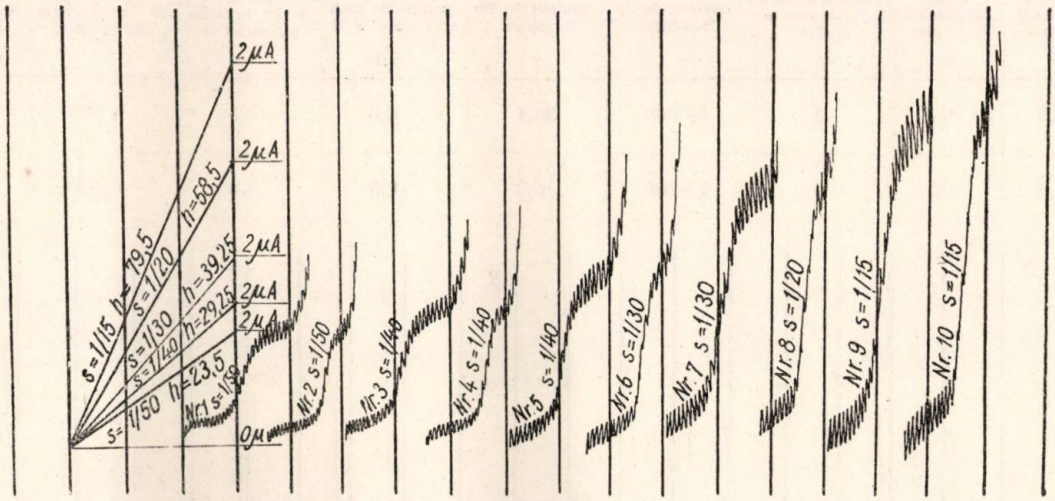


Fig. 5. Concentrația soluției de bază.

Concentrația ionilor de Pb γ/ml	Soluția de bază și concentrația folosită	Concentrația soluției de bază în celulă	Volumul soluției din celulă ml	Sensibilități ale galvanometrului și curenții în ordonata μA/cm									
				1 ; 2	μA/cm	3 ; 4	μA/cm	5 ; 6	μA/cm	7 ; 8	μA/cm	9 ; 10	μA/cm
23,3	Acid citric 3 *M*	1,5 *M*	3	1/50	0,85	1/40	0,68	1/30	0,50	1/20	0,34	1/15	0.2

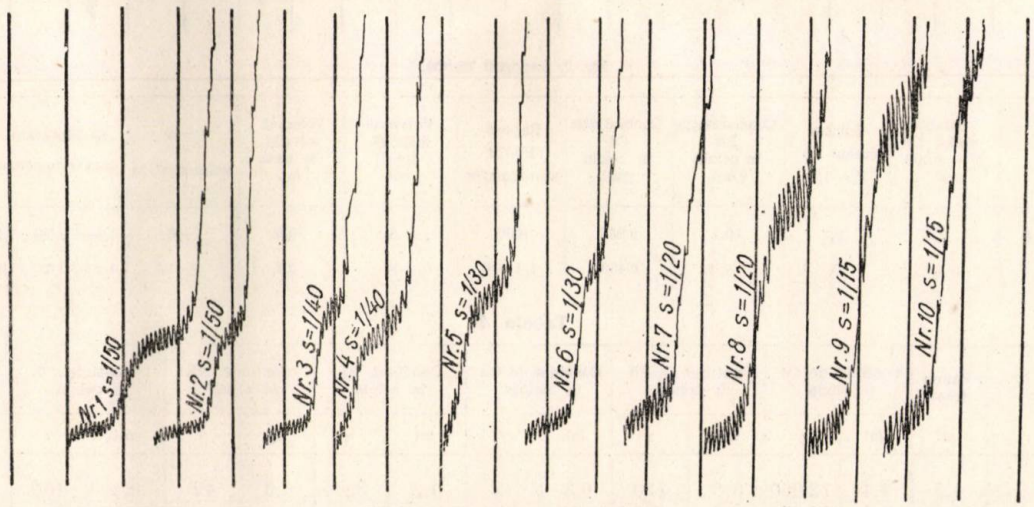


Fig. 6. Concentrația soluției de bază.

Concentrația ionilor de Pb γ/ml	Soluție de bază și concentrația folosită	Concentrația soluției de bază în celulă	Volumul soluției din celulă ml	Sensibilități ale galvanometrului și curenții în ordonata μ A/cm									
				1 ; 2	μA/cm	3 ; 4	μA/cm	5 ; 6	μA/cm	7 ; 8	μA/cm	9 ;10	μA/cm
23,3	Acid citric 0,5 *M*	0,5 *M*	3	1/50	0,85	1/40	0,68	1/30	0,50	1/20	0,34	1/15	0,25

Polarografia s-a efectuat la sensibilități 1/40, 1/20, 1/15. Fig. 7 reprezintă polarograme efectuate cu soluțiile A și B.

Influența ionilor străini. Analiza spectrală calitativă a indicat în aliajul de Cd—Sn prezența și a altor impurități în afară de Pb, ca de exemplu : Fe, Al, Bi, Ni, Mg, Ca, Tl.

Pentru a se putea observa influența ionilor străini asupra dozării polarografice a plumbului în aliajul Cd—Sn, s-au preparat soluții în care s-au înglobat ionii străini ai impurităților a căror influență trebuia urmărită. Astfel, s-au înregistrat curbe polarografice pentru soluții care conțineau Pb și

Cd în aceeaşi concentraţie şi păstrînd acelaşi raport de concentraţie, dar într-una din ele s-au introdus ionii de Ni, Bi, Cu şi Tl, de aproximativ aceeaşi concentraţie cu a plumbului din soluţie. Componenţa acestor soluţii de polarografiat este dată în tabela 4.

Din examinarea alurii curbelor şi din măsurarea înălţimii treptelor plumbului la curbele *1* şi *2* (fig. 8), executate cu creştere a înălţimii treptei, aşa cum rezultă din curbele *3* şi *4* din fig. 8.

Pentru a ne da seama şi de aspectul calitativ al acestei constatări, s-au executat pentru comparaţie două soluţii I şi II, în condiţii identice, cu acelaşi conţinut de Pb şi Cd şi acelaşi raport între ele. Într-una din soluţii s-au adăugat 20 g taliu, concentraţia de taliu în soluţie fiind de 6,7 g/ml.

Tabela 3

A	Soluţii etalon Cd T = 8000 γ ml	Soluţie etalon Pb T = 152γ ml	Volumul soluţiei în celula polarografică ml	Conţinut de Cd în soluţie γ	Conţinut de Pb în soluţie γ	Soluţii de bază acid citric 3 *M* ml	Concentraţia de Pb în celula polarografică γ	Concentraţia de Cd în celula polarografică γ	Raportul Pb/Cd aproximativ
	2,2	0,2	3	17 600	30,4	0,6	10,1	5 866	1/600
B	2,4	0,1	3	19 200	15,2	0,5	5,0	6 400	1/1 300

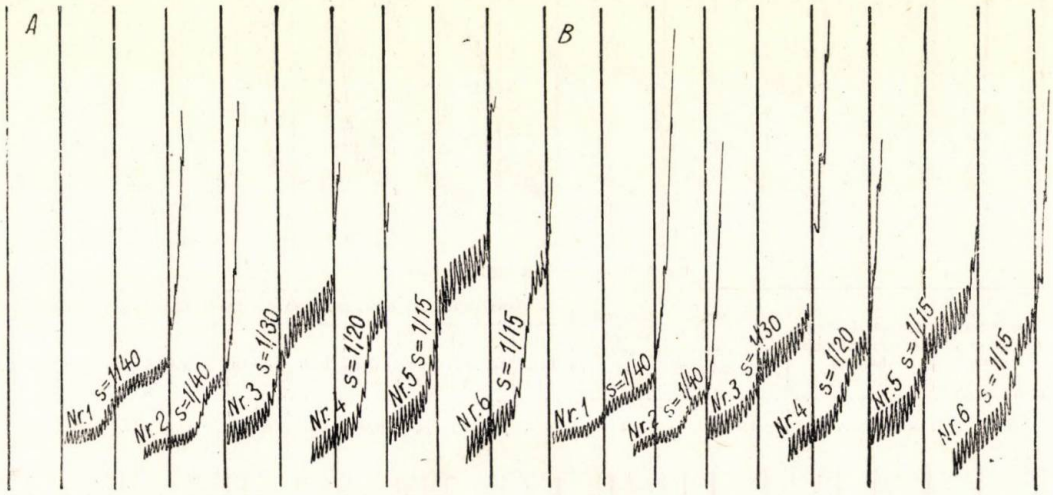


Fig. 7. Raportul Pb/Cd.

	Soluţia etalon Cd *T* = 8 000 ml	Soluţia etalon Pb *T* = 152	Concentraţia Pb în celulă γ/ml	Concentraţia Cd în celulă γ/ml	Raport Pb/Cd aproximativ	Volumul soluţiei total ml	Volumul soluţiei de bază ml	Curbe polarografice	Sensibilitatea galvanometrului
A	2,2	2,2	10,1	5 866	1/600	3	0,6	1–6	1/40; 1/20; 1/15
B	2,4	0,1	5,0	6 400	1/1 300	3	0,5	7–12	1/40; 1/20; 1/15

Tabela 4

Soluţia	Volum total ml	Conţinut de Cd în celulă ml	Conţinut de Cd în celulă γ	Conţinut de Pb în celulă ml	Conţinut de Pb în celulă γ	Conţinut de Cu în celulă ml	Conţinut de Cu în celulă γ	Conţinut Bi în celulă ml	Conţinut Bi în celulă γ	Conţinut Ni în celulă ml	Conţinut Ni în celulă γ	Conţinut Tl în celulă ml	Conţinut Tl în celulă γ	H_2O ml	Acid citric 3 *M* ml
S_1	4,5	1,4	12 000	0,8	120	0,3	—	0.2	320	0,3	42	0,5	100	—	1
S_2	4,0	1,4	12 000	0,8	120	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	1
S_3	4,0	1,4	12 000	0,8	120	0,3	—	0,2	320	0,3	42	—	—	—	1

soluţia S_3, comparativ cu alura curbelor *5* şi *6*, corespunzătoare soluţiei S_2, rezultă că prezenţa ca impurităţi a Cu, Ni, Bi nu modifică rezultatele în determinarea plumbului, oscilaţiile galvanometrului devenind însă mai mari în cazul cînd aceste impurităţi sînt prezente.

Prezenţa taliului în soluţie influenţează atît alura curbei, cît şi determinarea: curba polarografică a plumbului, în cazul cînd taliul se găseşte prezent în soluţie, devine nemăsurabilă, palierul superior dispărînd pe măsură ce concentraţia de taliu în soluţie se măreşte. Totodată, se înregistrează şi o S-au înregistrat curbe polarografice la sensibilităţile 1/50, 1/30 şi 1/20. Perechile de curbe *1*, *3*, *5* şi *2*, *4*, *6* din fig. 9 redau diferenţele ce apar cînd soluţiile conţin ioni de taliu.

S-au adăugat apoi treptat cîte 0,1 ml de soluţie etalon de taliu, realizîndu-se o concentraţie crescîndă în soluţia de polarografiat şi înregistrîndu-se curbe polarografice de fiecare dată. Tabela 5 arată condiţiile în care s-au executat aceste polarograme.

Curbele polarografice *7–13* explică influenţa taliului în determinarea plumbului, demonstrînd că un conţinut de taliu

în aliajul Cd—Sn, supus analizei polarografice, falsifică rezultatele în determinarea plumbului; în cazul cînd concentrația taliului devine apropiată de aceea a plumbului, determinarea devine imposibilă, iar curba polarografică devine nemăsurabilă.

Metoda studiată va putea fi folosită cu succes numai în cazul cînd aliajul de Cd—Sn supus analizei este lipsit de taliu.

Metoda propusă

Pentru dozarea polarografică a Pb în aliajul de Cd—Sn, se cîntăresc 5 g aliaj într-un pahar Berzelius, se adaugă circa 30 ml HNO_3 conc., încălzindu-se pe sită. Plumbul trece în azotat de plumb, conform reacției:

$$3Pb + 8HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

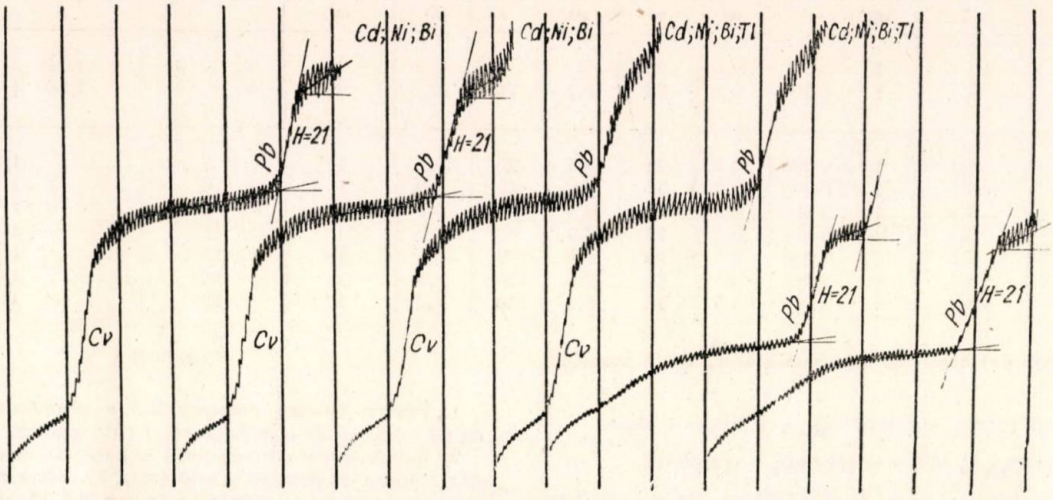


Fig. 8. Influența ionilor străini.

Soluția	Volumul total ml	Conținut de Cd		Conținut de Pb		Conținut de Cu		Conținut de Bi		Cotinnut de Tl		Conținut de Ni		H_2O ml	Acid citric 3 *M* ml
		ml	γ	ml	γ	ml	γ	ml	γ	ml	γ	ml	γ		
S_1	4,5	1,4	12 000	0,8	120	0,3	—	0,2	320	0,5	100	0,3	42	—	1
S_2	4,0	1,4	12 000	0,9	120	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	1
S_3	3,0	1,4	12 000	0,8	120	0,3	—	0,2	320	—	—	0,3	42	—	1

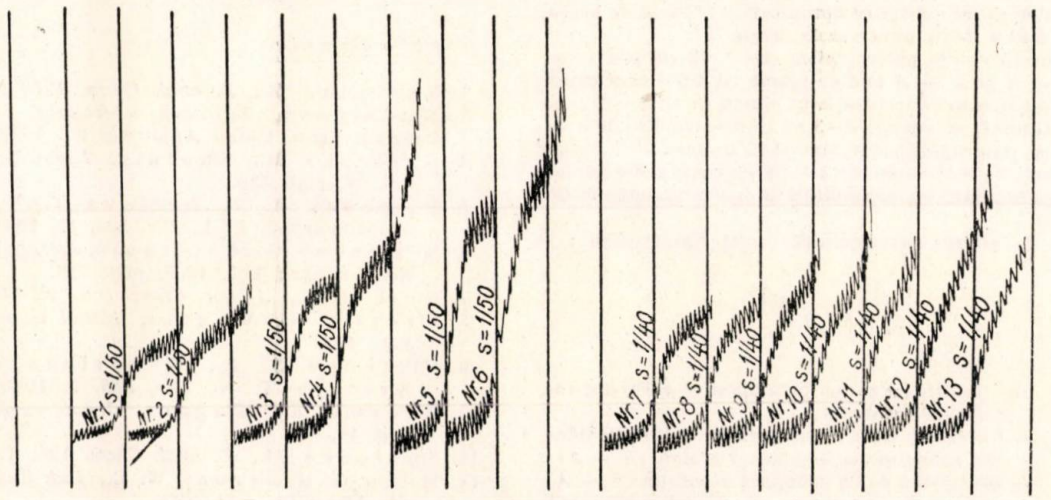


Fig. 9. Influența concentrației ionului de taliu.

Soluția	Volumul total ml	Conținut de Cd în celulă		Conținut de Pb în celulă		Conținut de Tl în celulă		H_2O ml	Acid citric 3 *M* ml	Curbele polarografice	Sensibilitatea galvanometrului	
		ml	γ	ml	γ	ml	γ					
I	3	1	8 000	0,5	76	—	—	0,5	1	1; 3; 5	1/50	1/30
II	3	1	8 000	0,5	76	0,1	20	0,4	1	2; 4; 6	1/50	1/30
I	3,1	1	8 000	0,5	76	0,1	20		1	7		
	3,2	1	8 000	0,5	76	0,2	40		1	8		
	3,3	1	8 000	0,5	76	0,3	60		1	9		1/40
	3,4	1	8 000	0,5	76	0,4	80		1	10		
	3,5	1	8 000	0,5	76	0,5	100		1	11		
	3,6	1	8 000	0,5	76	0,6	120		1	12		
	3,7	1	8 000	0,5	76	0,7	140		1	13		

Tabela 5

Soluția	Volum total	Conținut de Cd în celulă		Conținut dePb în celulă		Conținut de Tl în celulă		H_2O	Acid citric 3M	Curbele polarografice	Sensibilitatea galvanometrului
	ml	ml	γ	ml	γ	ml	γ	ml	ml		
I	3	1	8 000	0,5	76	—	—	0,5	1	*1*; *3*; *5*;	1/50 1/30 1/20
II	3	1	8 000	0,5	76	0,1	20	0,4	1	*2*; *4*; *6*;	1/50 1/30 1/20
I	3,1	1	8 090	0,5	76	0,1	20	0,5	1	7	1/40
	3,2	1	8 000	0,5	76	0,2	40	0,5	1	8	1/40
	3,3	1	8 000	0,5	76	0,3	60	0,5	1	9	1/40
	3,4	1	8 000	0,5	76	0,4	80	0,5	1	10	1/40
	3,5	1	9 000	0,5	76	0,5	100	0,5	1	11	1/40
	3,6	1	8 000	0,5	76	0,6	120	0,5	1	12	1/40
	3,7	1	8 000	0,5	76	0,7	140	0,5	1	13	1/40

în timp ce staniul trece în acid metastanic, după reacțiile următoare:

$$3Sn + 16\ HNO_3 = 3\ Sn(NO_3)_4 + 4\ NO + 4\ H_2O;$$

$$3Sn(NO_3)_4 + 9H_2O = 3H_2SnO_3 + 12HNO_3.$$

Lichidul se diluează de 3—4 ori în apă și se fierbe pe sită. După răcire, precipitatul se filtrează prin hîrtie de filtru cu bandă albastră și se spală cu apă acidulată cu acid azotic.

Filtratul, conținînd ioni de Cd și de Pb ca azotați, se evaporă la sec, se umectează cu cîteva picături de HNO_3 conc., se dizolvă în cît mai puțină apă și se trece într-un balon cotat de 25 ml. Din acest balon, se iau cu o pipetă cîte 10 ml, introducîndu-se în două baloane cotate, tot de 25 ml. Într-unul din ele se adaugă dintr-o soluție etalon de $Pb(NO_3)_2$, o cantitate de ioni de Pb, în așa fel încît concentrația ionilor de Pb din balon să fie mărită cu aproximativ 1/3 față de aceea din celălalt balon după aducerea la semn.

Se introduc în celule polarografice cîte 1—2 ml din soluțiile conținînd X și $X + A$ ioni de plumb (A fiind cantitatea cunoscută), după cum concentrația în plumb în aliaj este mai mare sau mai mică, se adaugă 2—3 ml dintr-o soluție de acid citric 3 M și se polarografiază în atmosferă de azot de la 0,3 la 0,6 V, aplicîndu-se o tensiune de 2 V pe potențiometrul polarografului. Se lucrează cu sensibilități ale galvanometrului de 1/30 și 1/200.

Procentul de plumb se calculează direct din formula:

$$X = \frac{h_1}{h_2 - h_1} \frac{A}{M} 100$$

în care:

h_1 este înălțimea curbei polarografice a Pb din soluția necunoscută (X);

h_2 — înălțimea curbei polarografice a Pb din soluția necunoscută + adaosul etalon ($X + A$);

A — cantitatea de Pb adăugată la soluția ($X + A$) din balonul cotat de 25 ml, exprimată în mg;

M — cantitatea de aliaj luat pentru analiză într-unul din cele două baloane cotate de 25 ml.

Determinări polarografice de Pb efectuate pe diferite probe de aliaje Cd—Sn folosite în institutul nostru au dat rezultate reproductibile și concordante cu rezultatele obținute pe cale de analiză chimică. Sensibilitatea metodei merge pînă la 0,01%.

Metoda propusă permite ca, din soluția de polarografiat, să se poată doza și Cd prin micșorarea corespunzătoare a sensibilității galvanomentrului, în cazul concentrațiilor mai mici de 0,1 γ Pb/ml, diluîndu-se soluția de aproximativ 50—100 de ori și folosind, de asemenea, metoda adaosului etalon cu două soluții.

Concluzii

1. Pentru analiza polarografică a plumbului din aliajul de Cd—Sn, se dă o metodă rapidă de analiză.
2. S-au încercat cîteva soluții de bază, ca: acetatul de amoniu, cianura de potasiu și acid citric, ale căror rezultate și ale căror polarograme, executate în condiții identice, sînt prezentate.
3. Metoda propusă simplifică o serie de operații analitice prin dozarea Pb în prezența Cd în mediu citric.
4. Studiindu-se influența ionilor străini: Cu, Bi, Tl, Ni, care s-ar putea găsi în soluția de polarografiat în concentrații de ordinul concentrației plumbului de determinat, s-a stabilit că prezența taliului împiedică determinarea.
5. Metoda experimentată prezintă avantajul posibilității dozării cadmiului din aceeași soluție de polarografiat.

Bibliografie

1. Spalenka M., *Z. anal. Chem.* 126, 1943, pag. 49.
2. Muchinova, *Z.S., Zav. laboratoria*, 14, 1948.
3. Cozzi, *Ann. Chim. Applicata*, 29, 1939, pag. 442.
4. Spalenka M., Sbornik, *I.M.P.S. Praze*, 1951, III dil. pag. 436.
5. Pletenev A. S., Arefeva T. V., Tal E. M. și Rubovichaja E. I., *Zav. Lab.* 12, 1946, pag. 38.
6. Semerano G., Capitanio, *Atti, R. Institut Veneto Sc. Lat. Arti* 101, 1942, pag. 333.
7. Gull H. C., *J. Soc. Chem. Ind.* 56, 1937, pag. 177.
8. Krossin E., Wagner, *Metall u. Erz.*, 38, 1941, pag. 199.
9. Pletenev S. A., Rubovichaja E. I., și Arefeva T. V. *Zav, Lab.* 9, 1940, pag. 824.
10. Krossin E., Wagner, *Metall u. Erz*, 38, 1941, pag. 19.
11. Spalenka M., *Z. anal. Chem.* 126, 1943, pag. 291.
12. Haim G. și Barnes W. C., *Ind. Eng. Chem. Anal.* ed. 14, 1942, pag. 887.
13. Muchinova Z. S., *Zav. Lab.* 13, 1947, pag. 620.
14. Spalenka M., *Metode polarografice de analiză*. Trad. Ed. Tehnică, București, 1956.
15. Singane J. J., *Ind. Eng. Chem. Anal.* ed. 16, 1944, pag. 147.
16. Kolthoff I. M. și Singane J. J., *Polarography* Interscience Publishers, New York, 1946.
17. Liliacov, *Metode fizico-chimice de analiză*. Ed. Tehnică, București, 1953.
18. Block N. I., *Analiza chimică calitativă*. Ed. Tehnică, București, 1956.
19. Alexeevski E. V., *Analiza cantitativă*, Ed. Tehnică, București, 1955.
20. Perovici C., *Călăuza polarografistului*, Ed. Tehnică, București, 1956.

Tabela 5

Soluția	Volum total	Conținut de Cd în celulă		Conținut dePb în celulă		Conținut de Tl în celulă		H_2O	Acid citric 3M	Curbele polarografice	Sensibilitatea galvanometrului
	ml	ml	γ	ml	γ	ml	γ	ml	ml		
I	3	1	8 000	0,5	76	—	—	0,5	1	*1*; *3*; *5*;	1/50 1/30 1/20
II	3	1	8 000	0,5	76	0,1	20	0,4	1	*2*; *4*; *6*;	1/50 1/30 1/20
I	3,1	1	8 090	0,5	76	0,1	20	0,5	1	7	1/40
	3,2	1	8 000	0,5	76	0,2	40	0,5	1	8	1/40
	3,3	1	8 000	0,5	76	0,3	60	0,5	1	9	1/40
	3,4	1	8 000	0,5	76	0,4	80	0,5	1	10	1/40
	3,5	1	9 000	0,5	76	0,5	100	0,5	1	11	1/40
	3,6	1	8 000	0,5	76	0,6	120	0,5	1	12	1/40
	3,7	1	8 000	0,5	76	0,7	140	0,5	1	13	1/40

în timp ce staniul trece în acid metastanic, după reacțiile următoare:

$$3Sn + 16\ HNO_3 = 3\ Sn(NO_3)_4 + 4\ NO + 4\ H_2O;$$

$$3Sn(NO_3)_4 + 9H_2O = 3H_2SnO_3 + 12HNO_3.$$

Lichidul se diluează de 3—4 ori în apă și se fierbe pe sită. După răcire, precipitatul se filtrează prin hîrtie de filtru cu bandă albastră și se spală cu apă acidulată cu acid azotic.

Filtratul, conținînd ioni de Cd și de Pb ca azotați, se evaporă la sec, se umectează cu cîteva picături de HNO_3 conc., se dizolvă în cît mai puțină apă și se trece într-un balon cotat de 25 ml. Din acest balon, se iau cu o pipetă cîte 10 ml, introducîndu-se în două baloane cotate, tot de 25 ml. Într-unul din ele se adaugă dintr-o soluție etalon de $Pb(NO_3)_2$, o cantitate de ioni de Pb, în așa fel încît concentrația ionilor de Pb din balon să fie mărită cu aproximativ 1/3 față de aceea din celălalt balon după aducerea la semn.

Se introduc în celule polarografice cîte 1—2 ml din soluțiile conținînd X și $X + A$ ioni de plumb (A fiind cantitatea cunoscută), după cum concentrația în plumb în aliaj este mai mare sau mai mică, se adaugă 2—3 ml dintr-o soluție de acid citric 3 M și se polarografiază în atmosferă de azot de la 0,3 la 0,6 V, aplicîndu-se o tensiune de 2 V pe potențiometrul polarografului. Se lucrează cu sensibilități ale galvanometrului de 1/30 și 1/200.

Procentul de plumb se calculează direct din formula:

$$X = \frac{h_1}{h_2 - h_1} \frac{A}{M} 100$$

în care:

h_1 este înălțimea curbei polarografice a Pb din soluția necunoscută (X);

h_2 — înălțimea curbei polarografice a Pb din soluția necunoscută + adaosul etalon ($X + A$);

A — cantitatea de Pb adăugată la soluția ($X + A$) din balonul cotat de 25 ml, exprimată în mg;

M — cantitatea de aliaj luat pentru analiză într-unul din cele două baloane cotate de 25 ml.

Determinări polarografice de Pb efectuate pe diferite probe de aliaje Cd—Sn folosite în institutul nostru au dat rezultate reproductibile și concordante cu rezultatele obținute pe cale de analiză chimică. Sensibilitatea metodei merge pînă la 0,01%.

Metoda propusă permite ca, din soluția de polarografiat, să se poată doza și Cd prin micșorarea corespunzătoare a sensibilității galvanomentrului, în cazul concentrațiilor mai mici de 0,1 γ Pb/ml, diluîndu-se soluția de aproximativ 50—100 de ori și folosind, de asemenea, metoda adaosului etalon cu două soluții.

Concluzii

1. Pentru analiza polarografică a plumbului din aliajul de Cd—Sn, se dă o metodă rapidă de analiză.
2. S-au încercat cîteva soluții de bază, ca: acetatul de amoniu, cianura de potasiu și acid citric, ale căror rezultate și ale căror polarograme, executate în condiții identice, sînt prezentate.
3. Metoda propusă simplifică o serie de operații analitice prin dozarea Pb în prezența Cd în mediu citric.
4. Studiindu-se influența ionilor străini: Cu, Bi, Tl, Ni, care s-ar putea găsi în soluția de polarografiat în concentrații de ordinul concentrației plumbului de determinat, s-a stabilit că prezența taliului împiedică determinarea.
5. Metoda experimentată prezintă avantajul posibilității dozării cadmiului din aceeași soluție de polarografiat.

Bibliografie

1. Spalenka M., *Z. anal. Chem.* 126, 1943, pag. 49.
2. Muchinova, *Z.S., Zav. laboratoria*, 14, 1948.
3. Cozzi, *Ann. Chim. Applicata*, 29, 1939, pag. 442.
4. Spalenka M., Sbornik, *I.M.P.S. Praze*, 1951, III dil. pag. 436.
5. Pletenev A. S., Arefeva T. V., Tal E. M. și Rubovichaja E. I., *Zav. Lab.* 12, 1946, pag. 38.
6. Semerano G., Capitanio, *Atti, R. Institut Veneto Sc. Lat. Arti* 101, 1942, pag. 333.
7. Gull H. C., *J. Soc. Chem. Ind.* 56, 1937, pag. 177.
8. Krossin E., Wagner, *Metall u. Erz.*, 38, 1941, pag. 199.
9. Pletenev S. A., Rubovichaja E. I., și Arefeva T. V. *Zav, Lab.* 9, 1940, pag. 824.
10. Krossin E., Wagner, *Metall u. Erz*, 38, 1941, pag. 19.
11. Spalenka M., *Z. anal. Chem.* 126, 1943, pag. 291.
12. Haim G. și Barnes W. C., *Ind. Eng. Chem. Anal.* ed. 14, 1942, pag. 887.
13. Muchinova Z. S., *Zav. Lab.* 13, 1947, pag. 620.
14. Spalenka M., *Metode polarografice de analiză*. Trad. Ed. Tehnică, București, 1956.
15. Singane J. J., *Ind. Eng. Chem. Anal.* ed. 16, 1944, pag. 147.
16. Kolthoff I. M. și Singane J. J., *Polarography* Interscience Publishers, New York, 1946.
17. Liliacov, *Metode fizico-chimice de analiză*. Ed. Tehnică, București, 1953.
18. Block N. I., *Analiza chimică calitativă*. Ed. Tehnică, București, 1956.
19. Alexeevski E. V., *Analiza cantitativă*, Ed. Tehnică, București, 1955.
20. Perovici C., *Călăuza polarografistului*, Ed. Tehnică, București, 1956.

CU PRIVIRE LA TRANSPORTUL DE CĂLDURĂ DE LA UN STRAT FLUIDIZAT LA PERETELE VASULUI CARE-L CONȚINE

E. Ruckenstein

Din descrierile existente în literatură privind mișcarea fluidu ui, cît și a particulelor solide într-un strat fluidizat, se poate trage concluzia că fluidizarea este de două feluri. În cazul fluidizării cu lichide, fiecare particulă se mișcă, de obicei, independent, întregul strat fluidizat avînd o structură ordonată. Avem în acest caz așa-numita fluidizare omogenă. În cazul fluidizării cu gaze, lucrurile stau în mod obișnuit altfel. Particulele solide nu se mișcă independent, ci formează un fel de aglomerate de particule care se distrug și se refac în mod continuu și se mișcă dezordonat datorită „bulelor" de gaz care se formează în interiorul patului. Este cazul fluidizării neomogene. Desigur că este posibil ca fluidizarea neomogenă să apară și în cazul fluidizării cu lichide, după cum cea omogenă poate apare și în cazul fluidizării cu gaze. Wilhelm și Kwauk [1] au arătat pe cale empirică că există un paralelism între gradul de neomogeneitate și numărul lui Froude ($Fr = \frac{u^2}{g d_p}$; u — viteza gazului în tubul gol; g — accelerația gravității; d_p — diametrul particulei). Problema apariției neomogenităților în interiorul unui strat fluidizat a fost examinată din punct de vedere teoretic de E. Wicke și K. Hedden [2] și de H. Travinsky [3].

Într-o lucrare precedentă [4], am examinat și completat modelul folosit de Levenspiel și Walton [5] pentru explicarea mecanismului transportului de căldură dintre un strat fluidizat și peretele vasului care-l conține și am subliniat faptul că, datorită caracterului său ordonat, acest model nu poate fi folosit în cazul fluidizării neomogene (deci a fluidizării cu gaze), cum îl folosesc aceștia autori, ci — cel mult — în cazul fluidizării omogene. Cu toate obiecțiile serioase care pot fi aduse acestui model, obiecții pe care le vom examina într-o lucrare mai amplă în pregătire, concordanța cu experiența pare a fi surprinzător de satisfăcătoare în cazul fluidizării omogene.

Scopul prezentei note este să examineze problema mecanismului transportului de căldură de la un strat fluidizat la peretele vasului care-l conține în cazul fluidizării neomogene și să stabilească o formulă pentru coeficientul de transfer. Pentru acest caz Mickley și Fairbanks [6] consideră că aglomerate de particule, avînd proprietățile unui strat fluidizat omogen, sînt schimbate între stratul fluidizat și vecinătatea suprafeței de schimb de căldură. În timpul scurt Δ de contact cu peretele vasului, căldura pătrunde în aglomeratul de particule. Dacă adîncimea de pătrundere prin difuzivitate termică este mai mică decît grosimea aglomeratului de particule, atunci coeficientul de transfer de căldură α este dat de expresia:

$$\alpha \sim \left(\frac{\lambda_a c_a \gamma_a}{\Delta}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

λ_a fiind conductibilitatea termică a aglomeratului de particule, c_a și γ_a căldura specifică și greutatea specifică a aglomeratului de particule și Δ timpul de contact cu peretele.

Remarcăm că stratul fluidizat poate fi asimilat cu un mediu quasi-continuu, deci cu un lichid ipotetic de viscozitate dinamică η^*. În literatură, se găsesc atît măsurători experimentale, cît și ecuații cu caracter teoretic, în legătură cu viscozitatea stratului fluidizat [3]. Modelul reînnoirii continue a aglomeratelor de particule de lîngă perete este analog modelului de reînnoire continuă a elementelor de fluid de lîngă perete, model folosit de autor pentru explicarea mecanismului transportului turbulent de căldură sau de materie în imediata vecinătate a unei frontiere solide [7,8]. Aceste analogii sugerează să caracterizăm, ca și în lucrările [7] și [8], starea de amestecare (reînnoire) a aglomeratelor de particule de lîngă perete cu ajutorul mărimilor τ_0 (tensiunea tangențială la perete), η^* și ρ^* (masa specifică). Aceste mărimi caracterizează, după cum se știe, starea de turbulență a unui fluid în vecinătatea unui perete. Considerente cu caracter dimensional ne permit să scriem:

$$\Delta \sim \frac{\eta^*}{\tau_0} \qquad (2)$$

Folosind expresia (2) pentru Δ și ecuația (1), obținem rezultatul:

$$\alpha \sim \left(\frac{\gamma_a c_a \lambda_a \tau_0}{\eta^*}\right)^{1/2} \qquad (3)$$

Tensiunea tangențială la perete τ_0 poate fi evaluată din căderea de presiune pe înălțimea H a stratului fluidizat. Această cădere de presiune se compune, în esență, din căderea de presiune necesară susținerii pulberii solide și din căderea de presiune datorită frecării lichidului ipotetic de peretele tubului. În cazul fluidizării cu gaze (neomogene), experiențele lui Lewis, Gilliland și Bauer [9] au arătat că cel de-al doilea termen din expresia căderii de presiune nu este neglijabil în comparație cu căderea de presiune necesară susținerii pulberii solide, el putînd reprezenta pînă la 20% din primul. Este deci posibilă o evaluare a lui τ_0 cu ajutorul căderii de presiune Δp.

O discuție mult mai amplă, privind atît fluidizarea omogenă cît și fluidizarea neomogenă, va fi făcută într-o lucrare în pregătire, în care se va face și o comparație cu unele rezultate experimentale.

Institutul Politehnic București

Bibliografie

1. Wilhelm R. H. și Kwauk M., Chem. Eng. Progress, *44*, 1948, p. 201.
2. Wicke E. și Hedden K., Chem. Ing. Technik, *24*, 1952, p. 82.
3. Travinsky H., Chem. Ing. Technik, *25*, 1953, p. 229.
4. Ruckenstein E. și Shorr V., Studii și Cercetări de Energetică, *8*, 1958, p. 7.
5. Levenspiel O. și Walton T. S., Chem. Eng. Progress Symposium series, *50*, 1954, p. 9.
6. Kramers H., Chem. Eng. Science, *8*, 1958, p. 55.
7. Ruckenstein E., Rev. de Chimie, *8*, 1957, p. 749; *9*, 1958, p. 689.
8. Ruckenstein E., Chem. Eng. Science, *7*, 1958, p. 265.
9. Lewis W. K., Gilliland E. R. și Bauer W. C., Ind. Eng. Chem. *41*, 1949, p. 1104.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ELECTRONEGATIVITĂȚII UNOR RADICALI ORGANICI

Ana-Maria Șapse

Extinderea noțiunii de electronegativitate la radicali organici este o problemă de actualitate care prezintă interes, mai ales în ceea ce privește relațiile dintre electronegativitate și anumite mărimi de structură moleculară.

Bineînțeles, în unele cazuri aplicarea acestei noțiuni este destul de limitată [6].

Unii cercetători caută să definească electronegativitatea radicalilor folosind o analogie cu electronegativitatea atomilor.

Astfel, Wilmshurst [1] dă o expresie analogă cu cea a lui Gordy [2]:

$$x = 0{,}31\,\frac{n^*+1}{r} + 0{,}50.$$

în care:

$$n^* = (N - p) + \mathrm{m}\,\frac{x_A}{x_A + x_B} \times 2 + \mathrm{S}\,\frac{x_A}{x_B + x_A}$$

în care:

n este numărul perechilor de electroni de legătură;

S — contribuitorilor de rezonanță, iar x_A și x_B electronegativitatea atomilor A și B din care este presupusa fi format radicalul.

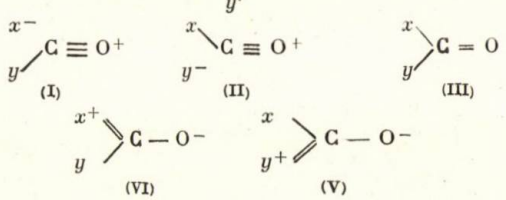
Pe această cale calculează o serie de electronegativități ale unor radicali organici și comparînd cu cele obținute prin alte metode [4, 5] nu se constată o concordanță pe deplin mulțumitoare în numeroase cazuri.

În prezenta lucrare, s-a urmărit extinderea relațiilor de electronegativitate pe baza unor argumente de spectroscopie moleculară. Kagarise [5] stabilește relația:

$$\tilde{\nu}_{C=O} = 1536{,}5 + 48{,}85\ (x_x + x_y)$$

între frecvența de vibrație a carbonilului în compuși de tipul $\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!\mathrm{C}=0$, și electronegativitatea substituenților x și y. Relația este verificată pentru cazul că x și y sînt halogeni. Urmărind spectrele de vibrație în infraroșu ale compușilor de tipul $\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!\mathrm{C}=0$, în care x și y sînt radicali organici, s-a constat că relația rămîne valabilă și în acest caz și ea poate fi folosită la calcularea electronegativităților unor radicali organici, și anume: metil, etil, propil, fenil, naftil etc.

Influența substituenților asupra frecvenței de vibrație a carbonilului se explică prin luarea în considerare a următoarelor cinci posibilități pentru formularea legăturilor de valență la compuși de tipul $\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!\mathrm{C}=\mathrm{O}$:



(I) (II) (III) (VI) (V)

Este evident că, cu cît x și y sînt mai electronegativi, sînt favorizate schemele (I) și (II). Însă radicalii enumerați au electronegativități mult mai mici decît halogenii și deci frecvența de vibrație va fi mult mai mică, fiind favorizate schemele (IV) și (V).

Relația a fost folosită considerînd-o aplicabilă la o serie de substanțe de tipul indicat, la care electronegativitatea unuia dintre substituenți este cunoscută din relația lui Pauling (H, Cl) și se poate astfel calcula electronegativitatea celuilalt substituent. În tabela 1 se găsesc trecute valorile calculate pentru o serie de radicali, precum și substanțele care s-au folosit la obținerea lor.

Verificarea valorilor obținute s-a făcut calculînd frecvențele carbonilului în molecule, care cuprind radicalii susmenționați, folosind aceeași relație. Din tabela 2 rezultă că se obțin valori destul de concordante cu cele din literatură, diferența maximă fiind de 4 cm^{-1}.

Tabela 1

Radicali	Electronegativități	Substanțe folosite la stabilirea valorilor
CH_3	2	aldehidă acetică
C_2H_5	2,05	dietilcetonă
C_3H_3	2,08	propilaldehidă
C_2H_5	1,4	benzaldehidă
$C_{10}H_7$	1,3	α-naftilaldehidă
NH_2	0,7	uree
$OH\text{-}C_6H_4$	0,7	*p*-hidroxifenilaldehidă

Tabela 2

Substanța	$\tilde{\nu}$ calculat (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$ experimental (cm^{-1})	Literatură Landolt Börnstein
Acetonă	1 732	1 735	Tabela 239
Acetofenonă	1 692	1 690	Tabela 248
Benzofenonă	1 673	1 670	Determinare proprie
Clorură de benzoil	1 741	1 749	Tabela 384
Benzilamidă	1 634	1 633	Tabela 320
p-hidroxi-acetofenonă	1 666	1 662	Kartwell-Johnson
Metiletilcetonă	1 735	1 736	Determinare proprie
Metilpropilcetonă	1 738	1 737	Kartwell-Johnson
Naftilaldehidă	1 300	1 300	Kartwell-Johnson

Valoarea electronegativității metilului concordă cu cea găsită de Dayley și diferă de cea calculată de Wilmshurst. În ceea ce privește electronegativitatea celorlalți radicali alifatici, literatura nu cuprinde pînă în prezent valorile ei. Valori relativi mici se obțin pentru radicalii fenil și naftil, dar rezultatul spectral indicat în tabela 2 le confirmă mulțumitor.

Valoarea găsită prea scăzută pentru electronegativitatea grupării NH_2 arată că la compuși avînd gruparea amino ca substituent intervin legături intermoleculare și relația nu se aplică exact datorită acestui fapt.

Se observă că electronegativitatea *p*-hidroxifenilului este mult mai mică decît a fenilului, datorită faptului că gruparea OH fiind puternic electronegativă provoacă o scădere a electronegativității la celălalt capăt al grupării fenil.

Valorile frecvențelor au fost luate din literatură în afară de benzofenonă și metiletilcetonă, care au fost determinate folosind un spectrometru infraroșu IKS, folosind o prismă de clorură de sodiu. Drept solvent pentru benzofenonă s-a folosit cloroformul.

Concluzii

A fost verificată posibilitatea extinderii relației Kagarise la derivații carbonilici cu radicali organici, obținîndu-se valorile electronegativităților acestor radicali.

Aceste valori au permis calcularea frecvenței carbonilului din alte molecule similare, constituind astfel o dovadă a exactității lor.

Bibliografie

1. Wilmshurst J.K. J., Chem. Phys. vol. 26, noiembrie 1957, p. 1129.
2. Gordy W., Phys. Rev. 69, 604, 1946.
3. Bell-Haisler J, Am. Chem. Soc. 76, 5185, 1954.
4. Dayley B. P., J. Am. Chem. Soc. 77, 3977, 1955.
5. Kagarise R. E., J. Am. Chem. Soc. 77, 1377, 1955.
6. Sorghin P.P. și Egorova Z.S., J.O.X. 921, vol. 32, 1958.

Lucrare executată în cadrul Cercului Științific de chimie fizică, Universitatea Parhon București.

SESIUNEA ŞTIINŢIFICĂ A INSTITUTULUI DE PETROL, GAZE ŞI GEOLOGIE DIN BUCUREŞTI
(19—22 decembrie 1958)

Cu ocazia aniversării a 10 ani de la înfiinţarea Institutului de Petrol, gaze şi Geologie, s-a ţinut o sesiune ştiinţifică cu lucrări ale cadrelor didactice. Menţionăm pe cele cu caracter chimic :

Reacţii de metalare şi alchilare ale toluenului — prof. dr. V. Vîntu , asist. ing. M. Popescu şi stud. ing. S. Baliu.

În lucrarea prezentată se expun rezultatele studiului reacţiilor de metalare ale toluenului cu *n*-amil, izo-amil, *n*-butil şi terţiar-butil-sodiu preparaţi din clorurile sau bromurile respective.

În acelaşi timp s-a studiat natura produşilor de alchilare formaţi atît în cursul reacţiei de metalare, cît şi la tratarea toluenului cu complecşi de tipul *n*-amil sodiu—tetraclorură de titan.

În cazul reacţiei de metalare a toluenului cu *n*-amil sodiu (în condiţiile indicate de A. Morton) s-a putut pune în evidenţă formarea unui produs de alchilare în catenă (hexilbenzen) prin oxidare în acid benzoic şi determinarea spectrului de absorbţie în ultraviolet.

În cazul reacţiei de alchilare a toluenului cu complecşi *n*-amil sodiu — tetraclorură de titan, s-a pus în evidenţă formarea unui produs de alchilare în nucleu (*p*-amil toluen) identificat şi prin oxidare în acid tereftalic (caracterizat prin esterul său dimetilic şi prin spectrul de absorbţie în ultraviolet). Se formează de asemenea produşi polialchilaţi, dar nu s-a observat formarea de bibenzil.

S-au constatat, de asemenea, diferenţe apreciabile atît din punct de vedere al vitezei de reacţie, cît şi din punct de vedere al distribuţiei produşilor în funcţie de ramificarea catenei grupei alchil şi de natura halogenului utilizat la prepararea alchil-sodiului.

Autorii cred că determinarea distribuţiei procentuale a produşilor de alchilare izomeri obţinuţi la tratarea toluenului cu complecşi alchil sodiu — tetraclorură de titan va da indicaţii preţioase asupra naturii heterolitice sau hemolitice a reacţiei acestor complecşi în prezenţa hidrocarburilor aromatice.

O expunere completă a lucrării se va găsi în memoriul în curs de publicare.

Studiul îmbogăţirii fracţiunii xilenice în para-xilen prin izomerizare în contact cu un aluminosilicat natural (Partea I-a) — *Studiul distribuţiei izomerilor orto-meta-para*—conf. A. Hilsenrath şi ing. V. Bălănescu.

S-a procedat la determinarea distribuţiei izomerilor xilenici prin metoda nitrării şi la verificarea acestei metode chimice gravimetrice prin spectrofotometrie în infraroşu*).

Produsele supuse analizelor au fost obţinute prin prelucrarea termocatalitică a unor concentrate xilenice (amestec de xileni conţinînd circa 18% para şi metaxilen 100% p.a.) în condiţiile de temperatură şi viteză volumetrică preconizate în literatura de specialitate, utilizînd drept catalizator pămîntul de Baia Mare. Rezultatele preliminare obţinute îndreptăţesc un studiu mai amănunţit cu scopul obţinerii unui procent ridicat de para-xilen în fracţiunile xilenice din benzinele romîneşti.

*) Analizele spectrale au fost efectuate de ing. C. Lupu.

Hidraulica stratului fluidizat (*Verificare experimentală pentru cazul aportului de solid în strat*)—prof. ing. S. Raşeev şi asist. ing. K. Clemens.

Se tratează problema verificării experimentale a relaţiei fundamentale

$$V_p = V_e \left[\frac{1}{1 - b \left(\frac{\gamma_v}{\gamma_a} \right)^{2/3}} \pm \frac{a \gamma_o}{\gamma_v} \right]$$

care leagă viteza fluidului în secţiunea liberă de densitatea volumetrică a stratului fluidizat în cazul aportului continuu de granule în aparat. Această relaţie a fost dedusă teoretic de tov. prof. S. Raşeev (vezi „Studii şi cercetări de chimie, nr. 4, 1957, pag. 575—576).

Se folosesc atît date experimentale proprii, cît şi prelucrarea rezultatelor unor lucrări de fluidizare, publicate în literatura de specialitate.

Se constată o verificare a relaţiei fundamentale citate, în limitele erorilor experimentale, pentru diferite fluide (compresibile şi necompresibile) şi diverse materiale solide granulate.

Influenţa calităţii materiei prime asupra randamentului de produse la cracarea catalitică pe catalizator natural a fracţiunilor cu limite de distilare 250—300°C — prof. ing. S. Raşeev şi asist. ing. V. Teşcan.

Se studiază cracarea catalitică a şase fracţiuni de ţiţei cu aceleaşi limite de distilare (250—300°C) însă cu compoziţie chimică diferită. S-a urmărit, în special, influenţa conţinutului de aromate în fracţiuni asupra randamentului de benzină şi a formării de gaze şi cocs. Se constată o scădere apreciabilă a randamentului de benzină şi o creştere mare a cantităţii de cocs pe măsură ce creşte conţinutul de aromate. Se dă o diagramă care ilustrează variaţia procentului de benzină, gaze şi cocs în funcţie de procentul de aromate în materia primă, în aceleaşi condiţii de cracare.

Echilibrul în cazul vaporizării amestecurilor complexe cu pante mari — conf. ing. R. C. Ţunescu şi asist. ing. G. Negrescu.

Cercetările efectuate asupra compoziţiei fazelor rezultate de la vaporizarea în echilibru a unor fracţiuni de ţiţei din R.P.R., cu pante mari, au dus la concluzia că cea mai convenabilă metodă de calcul este cea elaborată de Brown şi Katz. Drept date de referinţă au fost folosite curbele de echilibru trasate experimental şi prin metoda componenţilor teoretici.

Metode de dozare colorimetrică a calciului şi cadmiului, bazate pe formare de coloranţi azoici derivînd de la γ - oxichinolină (oxină) — prof. dr. V. Armeanu (de la I.S.E.P.) şi asist. ing. P. Costinescu.

Se dau patru metode microchimice pentru dozarea calciului şi cadmiului precipitaţi cu oxină, după Berg.

Oxina din combinaţia complexă se cuplează cu anumite săruri de diazoniu, rezultînd coloranţi azoici cu mare intensitate de culoare, permiţînd dozarea colorimetrică a cantităţii de ordinul 5—50 γ calciu şi 10—60 γ cadmiu în 50 ml soluţie. Metodele vor fi publicate în detaliu.

Asupra timpului de şedere (*reţinere*) *la sisteme omogene în scurgere continuă* — prof. dr. ing. I. V. Robu.

Considerînd un reactor tubular ca o succesiune de amestecătoare perfecte, se deduce teoretic expresia curbei de distribuţie a timpului de reţinere a fluxului în reactor. O expresie

similară a fost dedusă (Denkwerts) anterior, pe baza unui model difuzional și a fost stabilită și empiric într-o lucrare recentă. Corespondența între aceste expresii este pe deplin satisfăcătoare. Expresia curbei timpului de reținere este aplicată la calculul conversiei pentru reacții de ordinul întîi, obținînd practic aceleași rezultate cu Mc. Mullin.

Calculul tehnologic și proiectarea coloanelor de absorbție-fracționare — prof. dr. ing. I. V. Robu.

Se prezintă o metodă riguroasă de calcul al coloanei de absorbție de etanare la presiune mijlocie (6 at și peste) pe baza unor relații noi care reduc considerabil numărul de ipoteze de lucru. Distribuția componenților între vîrfuri și baza coloanei se face cu ajutorul unei ecuații de control, aplicate pe parcurs, iar determinarea necesarului de absorbant se face direct.

Sistemul și metoda de calcul pot fi aplicate și pentru calculul coloanei de demetanare la presiune mijlocie (15 at și peste).

Determinarea coeficientului de dispersie axială a unui lichid în curgere prin strat fix și pe talerul perforat — prof. dr. ing. I. V. Robu, asist. R. Bulăceanu și asist. C. Taran.

Pe baza modelului de „amestecător perfect" se elaborează o teorie și, din aceasta, o metodă nouă de determinare a coeficientului de difuzie axială. Metoda se bazează pe introducerea continuă în sistemul respectiv a unei soluții cu concentrație exponențial descrescîndă și determinarea concentrației la ieșirea din sistem.

Metoda este din punct de vedere operativ simplă și rezultatele precise, întrucît — spre deosebire de metoda care se bazează pe modelul difuzional —, coeficientul de difuzie se determină nu din tangenta curbei experimentale, ci direct din ecuația corespunzătoare curbei experimentale.

Rezultatele sînt în concordanță cu cele din literatură, în special în ce privește cifra Peclet.

A fost remarcată deosebirea considerabilă a difuziei axiale în condiții similare pentru sistemul apă-aer și lampant - aer, fapt pe care autorii îl atribuie diferenței de tensiuni superficiale.

O metodă rapidă de dozare a acidului sulfuric în prezența acizilor sulfonici — prof. dr. ing. I. V. Robu și ing. M. Pătrașcu.

Metoda constă în adsorbția acizilor sulfonici pe cărbune activ, eluarea acidului sulfuric cu apă distilată și dozarea lui în apele de eluare. S-a verificat metoda pe amestecuri sintetice, formate din sărurile de sodiu ale unor acizi sulfonici aromatici și sulfat de sodiu, obținîndu-se erori de $\pm 2\%$. Urmează a se verifica și pe amestecuri nesintetice de acid sulfuric și acizi sulfonici nearomatici, iar datele se vor compara cu metodele de dozare cunoscute pînă la stadiul actual. Metoda are aplicabilitate în industria chimică pentru controlul proceselor de sulfonare și în industria petroliferă pentru controlul fabricării dezemulsionanților.

Obținerea xilenilor din benzine prin fracționare azeotropă și extractivă (continuare parțială din lucrarea de dizertație) — — prof. dr. ing. I. V. Robu, șef lucrări ing. S. Soare.

Se cercetează posibilitățile de separare a xilenilor (eventual și etilbenzenul) din fracțiunile corespunzătoare de benzine primare, folosind ca agenți de separare alcoolii alifatici (pînă la alcool *n*-butilic) în fracționarea azeotropă și seria fenol, crezoli etc. în fracționarea extractivă.

Prin fracționare azeotropă, întrebuințînd alcoolul metilic ca antrenant, s-au separat xilenii (concentrație 96,5%).

S-a stabilit, pentru prima dată, valoarea ridicată a volatilității relative, în prezența xilenilor și superiorilor, a sistemelor formate din hidrocarburi parafinice, naftenice și aromatice.

Sinteza catalitică a mercaptanilor — conf. dr. ing. M. Constantinescu și asist. ing. T. Constantinescu.

S-a studiat sinteza mercaptanilor din alcooli și H_2S pe catalizatori oxizi ai elementelor din grupa a IV-a care nu au mai fost încercați, SiO_2, TiO_2, SnO_2, precum și Al_2O_3, obținîndu-se conversia optimă de 72,6% a alcoolului etilic și reducîndu-se descompunerea alcoolului la etilen numai la 1%. Compoziția respectivă a catalizatorului utilizat nu este menționată în literatură și a fost brevetată în folosul R.P.R.

Lucrarea cuprinde un cîmp larg de cercetare și poate servi ca îndreptar pentru utilizarea rațională a diferiților catalizatori la sinteza mercaptanilor.

Metoda prezintă avantaje economice față de alte metode și poate fi aplicată în rafinării, utilizîndu-se H_2S din gazele de cracare.

*

UN NOU ANALIZATOR TERMOMAGNETIC DE GAZE

Biroul de proiectări experimentale pentru automatizarea industriei chimice din U.R.S.S. a elaborat un nou analizator termomagnetic de gaze — MGK-2, destinat analizei oxigenului în medii agresive.

Impulsorul aparatului este montat într-un corp termostatat turnat în silumin. Ca aparat secundar a fost folosit potențiometrul electronic. Elementul sensibil al sistemului de termostatare constă dintr-un termometru de contact, introdus în corpul impulsorului. Sursa de alimentare stabilizată asigură independența indicațiilor aparatului de variațiile tensiunii în rețea, iar cu rotametrul se reglează debitul de gaze analizate.

Analizatoarele termomagnetice de gaze pot fi utilizate în industria alimentară, a medicamentelor, în metalurgie, în industria petrolului și la cercetări biologice, în industria îngrășămintelor azotoase, la uzinele de acid sulfuric și acid acetic, la fabricarea cauciucului și alcoolului sintetic.

Controlul procesului de ardere, analizînd oxigenul, este mai precis și mai sensibil decît după analiza CO_2, contribuind astfel la ardere mai eficientă, la reducerea consumului de combustibil și la reducerea temperaturii de ardere.

Analizatoarele termomagnetice tip MGK-2, supuse la probe de stat, au dat rezultate foarte bune și urmează a fi produse în serie.

INDUSTRIA CHIMICO-FARMACEUTICĂ A REPUBLICII DEMOCRATE VIETNAM

Industria chimico-farmaceutică a Republicii Democrate Vietnam a obținut în cei trei ani de la eliberare importante succese.

În prezent, la Hanoe — capitala Republicii — lucrează intens o fabrică chimico-farmaceutică. Fabrica are două secțiuni: fiolaje și tabletare. Secția de fiolaj produce fiole cu soluții injectabile de emetică, chinină, cofeină, stricnină, novocaină, urotropină, clorură de calciu, camforă, glucoză, vitamină B_1, vitamină C, precum și stimulatori biogeni, fabricați după metoda acad. V. P. Filatov.

Multe medicamente se fabrică din materii prime indigene. Astfel, din seminţele de *Brucea Sumatrana Koxb* se fabrică tablete antidezinterice; din fructele de *Quisqualis indica L.*, tablete antihelmintice; din frunzele proaspete de *Melaleuca leucadendron L.*, se obține un oleu volatil folosit în inhalații; din fructele de *Momordica cochinensis Spreg.* se obține carotina; din frunzele de *Morus alba L.* se obține famidolul, stimulator biogen ce se folosește în tratamentul eczemelor, reumatismului și tuberculozei cutanate.

A doua fabrică chimico-farmaceutică se găsește la Haifon, important port maritim și centru industrial și comercial al țării. Aici se prepară numai soluții injectabile.

În zona a patra a Republicii, la fabrica de oleuri volatile, se prepară dintr-o specie de *Chenopodium*, un oleu volatil foarte activ împotriva viermilor intestinali.

În a doua jumătate a anului 1956, a fost terminată fabrica de oleuri esențiale din provincia Ha don. Fabrica prelucrează diverse specii de anason, mentă, arborele de camforă și alte plante ce conțin oleuri eterice. Producția fabricii acoperă consumul intern, lucrînd în același timp și pentru export. Datorită calităților superioare, oleurile eterice produse de R. D. Vietnam sînt cunoscute în toată lumea.

INDUSTRIA CHIMICO-FARMACEUTICĂ A REPUBLICII POPULARE CHINEZE

Înainte de revoluţia populară din China, marea majoritate a preparatelor farmaceutice se importau din S.U.A., Anglia, Franţa, Germania, Elveţia, Japonia. În numai nouă ani, industria chimico-farmaceutică a R.P. Chineză a atins mari succese. Faţă de anul 1952, considerat 100%, industria chimico-farmaceutică a crescut după cum urmează :

Indici	Nivelul în 1957, %
Producţia globală	574
Sulfamide	2 807
Tablete	434
Fiole	313
Numărul muncitorilor	179
Productivitatea muncii	565
Costul producţiei	43,4
Venituri	1 235

Industria farmaceutică numără cîteva sute de întreprinderi. În ianuarie 1958 a intrat în funcţiune încă o fabrică mare de antibiotice.

În al doilea plan cincinal vor intra în producţie încă două fabrici mari : una de antibiotice şi una de sulfamide.

În prezent se fabrică antibiotice (penicilină, streptomicină, cloromicetină), sulfamide, fenacetină, antiseptice, hidrazida acidului izonicotinic, cofeină, piramidon, novalgină, aminazin (largactil), gluconat de calciu, glutamat de sodiu, metionină, pentaeritrit-tetranitrat, mercurocrom etc. În afară de fabricile producătoare de medicamente, de sinteză şi de extracţie, există o serie de fabrici de condiţionare, dotate cu maşini moderne.

REALIZĂRI ŞI PERSPECTIVE ALE INDUSTRIEI CHIMICE DIN R. D. GERMANĂ

Industria chimică din Republica Democrată Germană a repurtat în cursul primului plan cincinal importante succese, reuşind să reconstruiască uzinele grav distruse de război, să le lărgească profilul şi să le mărească capacitatea de producţie.

În cursul celui de-al doilea cincinal, această creştere a producţiei se manifestă şi mai susţinut, prin crearea de noi uzine care să asigure întreaga gamă de produse chimice solicitate atît de celelalte sectoare industriale, cît şi de agricultură şi care să contribuie astfel la ridicarea continuă a nivelului de trai al populaţiei. Planurile de perspectivă privind dezvoltarea industriei chimice din R.D. Germană în cel de-al treilea plan cincinal prevăd o creştere maximă a producţiei de mase plastice, fibre sintetice, cauciuc sintetic, îngrăşăminte chimice etc.

Creşterea producţiei industriale globale de-a lungul primului plan cincinal a fost de 189,6% în anul 1955, faţă de anul 1950, iar creşterea producţiei industriei chimice de 192% în aceeaşi perioadă. Sarcinile de dezvoltare ale economiei naţionale din R.D.G. în cel de-al doilea plan cincinal prevăd o creştere a producţiei industriale globale de 138% pentru anul 1960 faţă de anul 1955, iar pentru industria chimică de 134% în aceeaşi perioadă. Realizările obţinute însă în primii ani ai acestui cincinal în domeniul industriei chimice întrevăd de pe acum perspective de depăşire a indicilor de creştere planificaţi.

Pentru creşterea capacităţilor de producţie în industria maselor plastice şi a fibrelor sintetice, în perioada 1958—1961, la începutul acestui an s-a încheiat un acord între R.D. Germană şi Uniunea Sovietică, care prevede acordarea de către U.R.S.S. a materialelor necesare construirii de noi uzine, ca : oţel de valţuri, cupru, aluminiu,lemn fasonat etc., precum şi materii prime, care vor permite ca în perioada menţionată să se construiască uzine noi, cu următoarele capacităţi de producţie globală :

Policlorură de vinil	30 000 t/an ;
Melamină	1 500 t/an ;
Fibre prelana	1 800 t/an.

Dintre toate ramurile industriale ale R.D. Germană, industria chimică ocupă locul întîi în ceea ce priveşte producţia valorică, cu o pondere de peste 15%, aşa cum rezultă din tabela de mai jos :

	Valoarea producţiei globale, milioane mărci		
	1956	1957	1958
Întreaga industrie	47 615,3	51 248	27 900
Industria chimică	7 434,7	7 992,6	4 265
Industria chimică / Întreaga industrie %	15,6	15,6	15,3

În ceea ce priveşte repartiţia producţiei industriei chimice pe uzine, 89% din aceasta este asigurată de 190 fabrici şi uzine, în timp ce restul producţiei se împarte astfel : 4,5% de către 222 întreprinderi locale, 0,4% de 3 cooperative şi restul de 6,1% de diferite alte mici ateliere.

Repartiţia întreprinderilor chimice în funcţie de numărul de salariaţi este următoarea, în anul 1957 :

	Nr. salariaţi	%
Uzine de importanţă republicană	229 000	85,4
Întreprinderi ale industriei locale	14 000	5,2
Cooperative	1 000	0,4
Mici ateliere	2 400	9,0

numărul de femei reprezentînd 34,4 % din numărul total de salariaţi.

Din punctul de vedere al reparţitiei geografice, pe regiuni, este interesant de menţionat că regiunea Halle, singură, asigură 47% din întreaga producţie chimică, urmată apoi de regiunea Leipzig, care asigură 17% din producţie şi de regiunile Drezda, Magdeburg şi Berlin, fiecare din ele cu cîte mai puţin de 10%. Concentrarea mare a industriei chimice în regiunea Halle pe de o parte şi lipsa de dezvoltare corespunzătoare a acestei ramuri în alte regiuni a determinat ca în perspectivă să se întrevadă o mai mică dezvoltare a industriei chimice în regiunea menţionată, urmînd să se dezvolte regiunile Frankfurt şi Cottbus, unde se vor construi în anii ce urmează, mari combinate chimice.

În vederea creşterii continue a producţiei şi a productivităţii muncii, muncitorii şi tehnicienii din industria chimică din R.D.G. s-au antrenat în întreceri socialiste. Astfel, în anul 1956, peste 31 600 muncitori s-au întrecut în întreceri individuale, iar în întreceri pe brigăzi, 67% din numărul total al acestora au fost angrenate.

Un alt factor important în creşterea producţiei a constituit mişcarea de inovaţii, care a căpătat un caracter de masă în rîndul muncitorilor din industria chimică din R.D.G. Astfel, numai în anul 1956 s-au înregistrat 29 203 propuneri de inovaţii, dintre care 19 383, adică 66,4%, au fost aplicate chiar în acel an.

Dinamica producţiei principalelor produse chimice, în perioada 1954—1958, este indicată în tabela de la pagina următoare. Analizată pe principalele produse chimice, aceasta se prezintă astfel :

— În industria acidului sulfuric, cu toată creşterea masivă a producţiei în ultimii patru ani, cerinţele în continuă creştere au determinat proiectarea de noi unităţi de mare capacitate, dintre care trei au început a fi construite chiar din acest an. Producţia actuală de acid sulfuric este asigurată de fabricile existente pînă la război, însă complet modernizate, la care se mai adaugă instalaţia de contact de la Müldenhütten, precum şi fabrica de acid sulfuric pe ghips de la Wolfen. Printre îmbunătăţirile importante aduse fabricilor de acid

	1954	1955	1956	1957	1958 semestrul I
Acid sulfuric, mii t SO_3	433,7	483,2	499,0	522,4	263,2
Sodă calcinată, mii t	372,0	458,5	500,6	530,7	267,7
Hidroxid de sodiu, mii t	227,7	256,9	274,8	276,8	144,3
Carbid, mii t	715,1	793,0	801,7	799,1	404,1
Îngrăşăminte azotoase, mii t N	276,7	293,4	299,9	305,4	179,9
Îngrăşăminte fosfatice, mii t P_2O_5	79,2	84,6	181,7	128,8	66,9
Film foto şi cinematografic alb-negru, mii m^2	5 974	7667	8 158	8 363	4 359
Film foto şi cinematografic în culori, mii m^2	3 242	3 074	3 170	3 224	1 595
Policlorură de vinil, mii t	39,6	42,0	46,0	50,2	26,8
Polistiren, mii t	1,9	2,0	2,6	3,3	1,8
Cauciuc, sintetic, mii t	67,7	72,2	73,4	75,4	41,1
Anvelope auto, mii buc.		1 252,4	1 479,8	1 452,0	728,0
Benzi transportoare, mii m^2	1 380,4	1 491,0	1 843,0	1 944,0	910,2
Perlon, mii t	2,0	2,9	3,6	4,0	2,0
Wolcrylon	—	39	151	603	333

sulfuric, menţionăm mecanizarea transporturilor de materii prime şi de cenuşă, care au dus la importante creşteri în productivitatea muncii şi în însăşi capacitatea de producţie.

— În industria sodei s-au adus importante ameliorări procesului tehnologic, în special prin mecanizarea transportului de cocs şi calcar, precum şi prin creşterea capacităţii de producţie a calcinatorului, la care experienţa Uniunii Sovietice a fost de mare folos. Prin eforturile făcute de tehnicienii din industria sodei, în ultimii ani s-a ameliorat şi calitatea acesteia, conţinutul în clorură de sodiu al acesteia scăzînd de la 1,5% în anul 1954, la sub 1% în anul 1957, cu tendinţa de atingere a unui conţinut de 0,5%. Deşi producţia de carbonat de sodiu satisface pe deplin necesarul intern, creîndu-se disponibilităţi pentru export, cerinţele mereu crescînde la export au determinat crearea de noi linii tehnologice. Astfel, în semestrul II al anului viitor, va intra în funcţiune o nouă instalaţie cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an.

— În industria hidroxidului de sodiu, cerinţele mereu crescînde în acest produs au determinat încă din anul 1955 redeschiderea instalaţiei de caustificare de la Bernburg.

— În industria carbidului, capacitatea de producţie a fost mărită, nu prin construcţia de noi cuptoare, ci prin mărirea capacităţii transformatorilor de curent la cuptoarele existente, precum şi printr-o serie de îmbunătăţiri ale procesului tehnologic. Pentru asigurarea în continuare a bazei de materii prime necesare răşinilor vinilice, pînă în anul 1960 se vor construi două noi cuptoare, iar în cincinalul următor alte două.

— În industria îngrăşămintelor azotoase, cea mai mare parte a producţiei este livrată sub formă de sulfat de amoniu, urmată de KAS, azotat de amoniu şi potasiu, azotat de sodiu, cum şi de cianamidă. Pentru creşterea producţiei de KAS la Wolfen a fost construită în ultimul timp o instalaţie modernă de acid azotic, cu sobe cu contact dublu.

— În industria superfosfatului, capacităţile de producţie sporite s-au realizat prin îmbunătăţirea procesului tehnologic şi prin îmbunătăţirea calităţii; de asemenea s-a mărit capacitatea de producţie a superfosfatului granulat.

— În industria maselor plastice, deşi producţia de policlorură de vinil ocupă primul loc, dublîndu-se în cursul primului cincinal, creşterea cerinţelor pentru acest produs a determinat dezvoltarea de noi linii tehnologice în anii ce urmează.

— În industria fibrelor sintetice, pentru care, datorită calităţilor pe care acestea le prezintă, cerinţele cresc din an în an, s-au prevăzut mari unităţi de producţie în cursul celui de al treilea plan cincinal. Printre fibrele fabricate pînă acum se enumeră în primul loc perlonul, urmat de prelan şi de wolcrylon. Fibra lauron, înlocuitor al lînei, care acum se află în fază semiindustrială, are mari perspective de dezvoltare în cursul celui de-al treilea plan cincinal.

Planurile de dezvoltare ale industriei chimice în cursul celui de-al treilea plan cincinal prevăd o creştere a producţiei de 64% în 1965 faţă de anul 1960. Această creştere implică investiţii cu 130% mai mari în cursul perioadei 1961—1965 faţă de perioada 1955—1960.

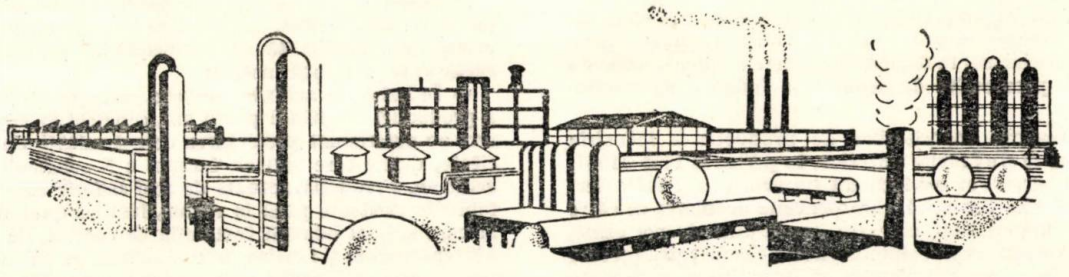
Principalele căi de dezvoltare ale industriei chimice din R.D. Germană în cursul celui de-al treilea plan cincinal sînt:

— dezvoltarea producţiei de mase plastice, printre care polietilena va ocupa primul loc, atingînd în anul 1965 o producţie de 50 000 t/an;

— dezvoltarea producţiei de fibre sintetice şi, în special de fibre poliacrilice, care vor înlocui lîna;

— dezvoltarea industriei petrochimice ca industrie de bază pentru dezvoltarea primelor două. În acest scop, capacitatea de prelucrare a ţiţeiului va atinge, în anul 1965, 6 milioane t/an prin construirea unei mari rafinării moderne, cu ajutorul Uniunii Sovietice care va da ajutor tehnic şi material atît pentru instalaţiile necesare prelucrării ţiţeiului, cît şi pentru construirea unei conducte care să le alimenteze pe acestea cu ţiţei din U.R.S.S.

În cadrul aceluiaşi program de dezvoltare, R.D. Germană va primi din partea Uniunii Sovietice ajutor tehnic, material şi cadre specializate şi pentru construirea unui combinat de fibre sintetice.



In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

METODE NOI DE SEPARARE A IZOMERILOR HIDROGENULUI

Izomerii hidrogenului, orto și para, pot fi separați, folosind coloane cromatografice umplute cu alumină activată folosind ca vehicol heliu, la 770°K. Izomerii obținuți au o puritate de 99%.

O altă metodă, la care se obține orto-hidrogen cu o puritate de 99%, se bazează pe faptul că acesta are un coeficient de separare de 16±3 asupra aluminei, la 20,4°K. Izomerul orto are la această temperatură o presiune parțială mai joasă decît cel para. S-a construit un aparat de laborator pentru efectuarea separării izomerilor de hidrogen.

01—1—001

METODĂ SIMPLĂ DE PREPARARE A HIDRAZINEI ANHIDRE

Hidrazina complet liberă de apă se poate obține prin reacția clorhidratului de hidraziniu cu amoniac, conform reacției:

$$H_2N - NH_2 . HCl + NH_3 \rightarrow H_2N-NH_2 + NH_4Cl$$

Diclorhidratul de hidraziniu se încălzește în vid pînă la 190°C, într-o baie de ulei, în vederea obținerii monoclorhidratului. Apoi, după ce temperatura a scăzut la 150°C, se începe introducerea unui curent de amoniac uscat. Hidrazina pusă în libertate se condensează la — 10... — 30°C. Pe măsură ce topitura devine mai vîscoasă, temperatura, trebuie ridicată treptat pînă la 190°C. Din cauza faptului că topitura se solidifică din cauza formării clorurii de amoniu, se obține un randament de numai 30% hidrazină anhidră.

Prin încălzirea hidrazinei anhidre sub reflux, la 100°C într-un curent de azot sau de hidrogen, se poate elimina amoniacul dizolvat.

01—1—002

INFLAMABILITATEA TITANULUI METALIC

Se știe că titanul metalic fin divizat se oxidează repede în prezența aerului; nu a fost cunoscut însă pînă în prezent, că titanul compact se aprinde într-o atmosferă de oxigen, la o presiune de circa 25 kg/cm², pe o suprafață nouă, creată eventual prin spargerea unei piese metalice. Dacă oxigenul este diluat cu un gaz inert, astfel încît concentrația lui să nu depășească 35% O_2 în amestec, atunci nu are loc nici o autoaprindere.

Reacția odată pornită continuă chiar în concentrații de oxigen mult mai reduse decît cea necesară pentru pornirea reacției. Vaporii de apă pot funcționa ca o sursă suplimentară de oxigen în această reacție.

Cu toate că reacția de igniție se propagă rapid, ea nu are un caracter exploziv. Reacția de oxidare a titanului este exotermă, din care motiv, în condițiile arătate, ea nu se termină decît după consumarea unui reactant. S-a observat că la temperatura de topire a titanului, oxidul de titan format prin ardere se dizolvă în metalul topit, lăsînd astfel o suprafață de metal liberă pentru reacție.

Din cele de mai sus rezultă că există două condiții esențiale ale autoaprinderii unui metal, și anume:

— energia trebuie să fie mai repede degajată decît consumată, și

— oxidul metalic format trebuie să fie solubil în metalul topit.

Pentru verificarea acestei teorii s-au făcut încercări similare cu următoarele metale: aluminiu, magneziu, tantal, niobiu și zirconiu. Numai zirconiul a arătat fenomenul de autoinflamare, oxidul de zirconiu fiind solubil în zirconiul topit.

01—1—003

PREPARAREA CANTITĂȚILOR MĂSURABILE DE BERKELIU

Berkeliul a fost obținut prima dată în 1949, în cantități invizibile și nemăsurabile. În prezent, se raportează că o cantitate de 8 g plutoniu a fost ținută într-un reactor nuclear, sub bombardamentul neutronilor, timp de 6 ani, prin care acesta s-a transformat cantitativ în berkeliu-249.

Această cantitate va servi la cercetarea reacțiilor chimice și a constantelor fizice ale berkeliului.

01—1—004

PREPARAREA AMERICIULUI PUR

S-a preparat din apele reziduale ale unui reactor nuclear, o cantitate de circa 100 mg americiu, cu greutate atomică 241, aproape chimic pur.

Separarea americiului de la lantanide a fost dificilă. Americiul a fost separat din coprecipitatul lui cu lantanidele, sub formă de fluoruri, printr-un schimb de ioni selectiv, cu rășina Dowex A-1.

Soluțiile apoase concentrate ale americiului degajă incontinuu gaz detonant, din cauza activității intense α.

01—1—005

Chimie Organică

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA HIDROPEROXIZILOR ȘI FENOLILOR DIN BENZENII ALCHILAȚI

Se oxidează benzeni alchilați, conținînd un atom de carbon terțiar direct legat de nucleul aromatic cu oxigen din aer, în prezența benzoatului de nichel. Pentru transformarea hidroperoxizilor obținuți în fenolii respectivi, se prelucrează hidroperoxizii cu acid sulfuric diluat.

01—2—001

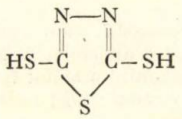
POLIMERIZAREA ETILENEI

Polietilena solidă (I) se formează la temperaturi și presiuni joase, prin polimerizarea C_2H_4 cu un amestec de o halogenură de Ti și un metal capabil să reducă Ti^{4+} la Ti^{3+}, în prezența unei halogenuri de alchil. De exemplu, granule de $TiCl_4$ 3,8, $AlCl_3$ 2,6 și Al 0,5 au fost puse în suspensie în 500 părți în greutate clorură de etil, apoi agitate în clorură de etil la punctul său de fierbere, pînă cînd începe să se formeze o suspensie cafenie. La presiunea atmosferică, se introduce C_2H_4 purificat peste vapori de K. Imediat se formează o pastă cafenie. După separarea solventului, spălarea cu apă și extracția cu benzen fierbinte, se obține 80 părți de (I). Greutatea moleculară era un multiplu a aceleia a compusului (I) preparat prin metoda la presiuni înalte. Ceara parafinică (30 părți) cu p.t. 110°C a fost recuperată din extractul de

benzen. De asemenea, s-a preparat un catalizator prin dizolvarea granulelor de Al 0,54 şi $AlCl_3$ 0,1 în 15 părţi bromuri de etil, agitînd timp de cinci ore. Apoi s-au adăugat 3,8 părţi $TiCl_4$. S-a format o suspensie cafenie care a fost diluată cu heptan. De asemenea, Al granule 10,8, $AlCl_3$ 0,5, clorură de etil 180 şi $TiCl_4$ 38 părţi au fost refluxate la 15°C, timp de cîteva ore, apoi diluate cu 300 părţi izooctan. Catalizatorul (50 părţi) şi izooctanul (350 părţi) au fost încălzite cu C_3H_4 la 80°C şi 50 at, pînă cînd încetează absorbţia gazului. Produsul a fost agitat cu MeOH, filtrat, spălat şi uscat pentru a da 180 părţi (I) p.t. 124—128°C. De asemenea, CH_2Cl_2 poate fi folosit ca solvent de refluxare şi $ZnCl_2$ poate fi utilizat în loc de $AlCl_3$.

01—2—002

ADITIVI NOI PENTRU LUBRIFIANŢI Aditivi noi pentru lubrifianţi, în vederea inhibării coroziunii lagărelor pot fi obţinuţi din 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol:



care poate fi preparat uşor din hidrazină şi sulfură de carbon. Acest produs intermediar poate fi uşor transformat în derivaţi solubili în ulei, prin substituirea grupelor mercaptanice.

S-au preparat cinci clase de derivaţi, şi anume: tioeteri, săruri aminice, tioesteri, tioacetali şi polisulfuri. Toţi derivaţii au fost inhibitori de coroziune pentru lagăre de cupru-plumb, iar unii împiedică coroziunea argintului în prezenţa compuşilor activi de sulf.

01—2—003

POSIBILITĂŢI DE MĂRIRE A RESURSELOR DE ETILENĂ PENTRU FABRICAŢII PETROLEO-CHIMICE Examinarea datelor publicate arată că la piroliza hidrocarburilor gazoase în condiţiile unei singure treceri prin reactor, fără adaos de vapori de apă, se pot obţine următoarele randamente de hidrocarburi nesaturate:

a) din etan — 61 — 62% în greutate etilenă şi pînă la 5% în greutate acetilenă, asupra materiei prime trecute prin reactor (la $t \approx 980$°C şi $\tau \approx 0{,}01$ s);

b) din propan — 44% în greutate etilenă şi 14% în greutate olefine superioare, în special propilenă, asupra materiei prime trecute prin reactor (la $t \approx 900$°C, $\tau \approx 0{,}04$ s). În acest caz, randamentul de acetilenă atinge 3,5% în greutate.

c) din butan — 36% în greutate etilenă şi 24% olefine superioare, asupra materiei prime trecute prin reactor (la $t \approx 850$°C, $\tau \approx 0{,}04$ s).

La piroliza hidrocarburilor lichide, se obţin, de asemenea, randamente mari în etilenă. Astfel, la piroliza ligroinei (fracţiunea 100—220°C) cu adaos de vapori de apă în cantitate de maximum 8,2 moli la un mol de materie primă, la o temperatură de circa 762°C, randamentul de gaze (C_4 şi gaze mai uşoare) este de 57,5—59,0% în greutate, din care (în volume): C_2H_4 —32,4; C_3H_6 —11,7; C_4H_6 —3,2; C_4H_8 —3,9; C_2H_2 —0,6.

01—2—004

SINTEZA ANHIDRIDEI PROPIONICE ŞI A ACIDULUI PROPIONIC S-au executat încercări semiindustriale pentru obţinerea anhidridei propionice din etilenă, acid propionic şi apă şi a acidului propionic, din etilenă, oxid de carbon şi apă, folosind drept catalizator carbonil de nichel.

S-a lucrat într-un vas de reacţie căptuşit cu argint, în regim continuu, la presiuni de pînă la 1 000 at, la temperaturi de pînă la 320°C şi la o viteză de alimentare de 2,25—4,50 kg/h.

Rezultatele cele mai bune — o conversie de 94—98% a etilenei — au fost obţinute la 300—600 at şi la 270—290°C. Prin alegerea condiţiilor de reacţie, se pot obţine orice amestecuri dorite de anhidridă şi acid.

01—2—005

IZOPENTAN DIN PETROL ŞI GAZE DE SONDĂ Drept surse de izopentan pot fi utilizate produse de cracare catalitică, conţinînd pînă la 3% în greutate izopentan faţă de materia primă supusă cracării şi împreună cu amilenele pînă la 4—4,5% faţă de materia primă supusă cracării.

În cadrul rafinăriilor proiectate în ultimul timp intră instalaţii de fracţionare a gazelor, incluzînd un bloc de separare a fracţiunii izopentan-amilenice.

O singură instalaţie tip de cracare catalitică poate da minimum 20 mii tone izopentan/an sau pînă la 30 mii tone fracţiune izopentan-amilenică/an.

O altă sursă de izopentan este constituită de gazele de sondă, care conţin pînă la 3% fracţiune izopentanică faţă de totalitatea părţii condensabile. Fracţiunea pentanică conţine pînă la 1/3 izopentan.

Pe de altă parte, izopentanul poate fi obţinut din pentan normal, prin izomerizarea acestuia. Resursele de pentan faţă de materia primă petroliferă sînt de 1—1,5%. El se concentrează în fracţiunea de frunţi care fierbe pînă la 62°C.

Procesul de izomerizare a *n*-pentanului permite obţinerea izopentanului cu un randament foarte bun.

Presupunînd că se obţine, cel puţin, un randament de conversie a *n*-pentanului în izopentan de 50%, se mai poate obţine pentru fiecare milion de tone de materie primă petroliferă, 10—15 mii tone izopentan.

Montarea primei instalaţii de izomerizare cu o capacitate de 60 mii t/an izopentan, va avea loc într-una din rafinăriile de petrol din estul U.R.S.S.

Construirea şi montarea unei instalaţii de izomerizare cu o capacitate de 200—250 mii t/an, în funcţie de materia primă, necesită investiţii de 25—30 milioane de ruble.

Pe măsura introducerii în practica industrială a procesului de izomerizare, utilizarea fracţiunii izopentan-amilenice de cracare catalitică poate fi micşorată şi apoi se va putea renunţa complet la această sursă de izopentan, pentru a evita scăderea cifrei octanice a benzinei auto. Se va putea chiar utiliza o parte din fracţiunea izomerizată ca adaos cu indice octanic înalt, la benzine.

Cele de mai sus arată marile posibilităţi de obţinere a izopentanului care, la rîndul lui, prin dehidrogenare catalitică, poate fi transformat în izopren şi apoi în cauciuc izoprenic, foarte asemănător cauciucului natural, precum şi în cauciuc butil.

01—2—006

OBŢINEREA FENOLULUI DIN BENZEN, PRIN OXIDARE CU AER S-a studiat obţinerea fenolului prin oxidarea benzenului cu aer, în prezenţa ciclohexanului, care serveşte drept promotor. Oxidarea a avut loc în faza gazoasă, în absenţa catalizatorilor heterogeni.

Alegerea ciclohexanului ca promotor se datoreşte faptului că acesta este prezent în benzenul brut de cocserie. S-a lucrat cu amestecuri de benzen cu 10 moli% ciclohexan, la diverse temperaturi, concentraţii de oxigen şi adaosuri de vapori de apă, la presiunea atmosferică. S-a cercetat, de asemenea, influenţa creşterii suprafeţei reactorului asupra reacţiei.

S-a observat o conversie optimă a benzenului în fenol la 595°C. La temperaturi mai ridicate, reacţia a devenit necontrolabilă şi viteza de formare a bioxidului de carbon şi a apei a crescut considerabil. Proporţia optimă între hidrocarburi şi aer a fost de 40 — 50 vol%, la o durată de reacţie de 4,5 s.

Ca produse de reacţie au fost identificate, afară de fenol difenil, hidrochinonă, chinonă, oxid de carbon, bioxid de carbon, apă, hidrocarburi nesaturate şi hidrogen.

S-a putut realiza o conversie de 62% fenol, socotit după benzen. Benzenul brut de cocserie este ieftin şi adecvat ca atare pentru oxidare, deoarece conţine ciclohexan în proporţie optimă.

Ciclohexanul şi etilbenzenul prezenţi în amestecul de reacţie se transformă prin oxidare în oxid, bioxid de carbon, şi apă, rezultînd un benzen mai pur şi fenol.

Se descrie aparatul de laborator întrebuinţat şi se discută mecanismul de reacţie.

01—2—007

O NOUĂ CLASĂ DE SUBSTANȚE SUPERFICIAL ACTIVE

În căutarea unor substanțe superficial active pentru băile de cromare a suprafețelor metalice, s-a găsit o nouă clasă de compuși, care — din punct de vedere chimic — sînt acizii perfluoralcan sulfonici, respectiv sărurile lor. Acești acizi se obțin din acizii alifatici normali, prin transformarea lor în sulfoclorura acidului respectiv, cu ajutorul clorurii de tionil, apoi fluorurarea electrolitică a sulfoclorurii, după metoda Simons, obținînd fluorura de sulfonil a acidului perfluorurat, din care se obține prin saponificare cu hidroxid de sodiu, sarea de sodiu a sulfoacidului perfluorurat.

Avînd în vedere că compușii organici ai fluorului — în general — și compușii perfluorurați, în special, au o tensiune superficială mai mică decît compușii hidrogenați corespunzători, nu este deloc surprinzător faptul că perfluorpentansulfonatul de sodiu, obținut din acidul *n*-caproic este tot atît de activ ca și sărurile de sodiu ale sulfoacizilor lipsiți de fluor, din serie $C_{12}-C_{18}$.

Deoarece atomii de carbon din catena alcanică a sulfoacizilor perfluorurați sînt complet înconjurați de atomii de fluor, acești acizi sînt extrem de rezistenți la oxidare.

Acizii perfluoralcan sulfonici izolați sînt acizi mai tari decît acidul sulfuric. Ei sînt substanțe lichide, higroscopice, care se dizolvă în apă prin degajare mare de căldură; din cauza higroscopicității lor ei fumegă în aer. Acizii liberi, cum și sărurile lor, rezistă la temperaturi de pînă la 400°C, fără a se descompune.

Este de menționat că și sulfoacizii fluorurați cu un conținut redus de fluor în molecula lor, sau cu un conținut de alți halogeni au proprietăți chimice și fizice similare cu sulfoacizii perfluorurați.

Avînd în vedere proprietățile avantajoase ale perfluorpentansulfonatului de sodiu, acesta se întrebuințează ca agent superficial activ la băile de cromare, pentru suprimarea ceții care se degajă din băi, din cauza spumării. Formarea ceții care conține crom, cauzează pe de o parte o pierdere de crom, care se cifrează la 5—10%, pe de altă parte periclitează sănătatea muncitorilor. Concomitent, ceața formată cauzează coroziunea a tuturor părților metalice din atelier și distruge chiar și ventilatoarele. S-a constatat că un conținut de 0,06% perfluorpentansulfonat de sodiu în baia de cromare suprimă complet formarea ceții, în măsură atît de mare încît exclude nevoia de ventilatoare.

Perfluorpentansulfonatul de sodiu se găsește în comerț sub denumirea de „Zeromist", sub formă de tablete de cîte 0,5 g, care conțin 75—80% bicarbonat de sodiu și 20—25% perfluorpentansulfonat de sodiu,

O soluție 0,1% perfluorpentansulfonat de sodiu are o tensiune superficială de 36 dine/cm față de 70 dine/cm cît are apa și față de 25 dine/cm cît are oleatul de sodiu. 01—2—008

Chimie Analitică

ANALIZA AMESTECURILOR DE REACȚIE REZULTATE LA SULFONAREA COMPUȘILOR AROMATICI

S-au analizat amestecuri rezultate la sulfonarea compușilor aromatici, care conțin, pe lîngă sulfoacidul aromatic, acid sulfuric și sulfat de sodiu.

Sulfatul se precipită din amestecul de reacție cu ajutorul hidroxidului de bariu. Sulfatul de bariu, care s-a format se elimină prin filtrare, iar filtratul trece printr-o coloană umplută cu un schimbător de cationi. Sulfoacidul aromatic regenerat se determină direct prin titrare cu alcalii.

Prin determinarea separată a acidității totale și a sulfatului total, se poate calcula atît cantitatea acidului sulfonic, cît și a sulfatului de sodiu.

Alternativ se poate determina sulfoacidul, acidul total și anionii totali din amestecul de reacție.

Această metodă nu poate fi aplicată în cazul cînd sarea de bariu a sulfoacidului format este insolubilă sau greu solubilă sau în cazul cînd sînt prezenți alți anioni decît sulfonat, sulfat sau hidroxil.

La analiza amestecurilor polisulfonate, trebuie luată în considerare eventuala prezență a sulfonelor sulfonate.

Exactitatea determinării este de circa 1 %. 01—3—001

O NOUĂ METODĂ DE ELECTROANALIZĂ

Noua metodă electroanalitică se bazează pe faptul că, la trecerea unui curent electric printr-o celulă, se absoarbe sau se emite căldură. Prin măsurarea diferenței de temperatură între anod și catod și prin compararea ei cu cea a soluției, se poate determina concentrația electrolitului între electrozi.

Avînd în vedere acest fapt, s-a elaborat o metodă reproductibilă de analiză cantitativă a soluțiilor de sulfat de cupru, cu o exactitate de 1%. Durata analizei este de cel mult 10 minute, însă chiar un minut este suficient pentru obținerea unui rezultat satisfăcător.

În timpul determinării, electrozii și electrolitul sînt introduși într-un calorimetru. În interiorul electrozilor este introdus cîte un termometru, care poate măsura diferențe de $\pm$ 0,0001°C.

Încălzirea sau răcirea electrozilor depinde de trei factori, și anume: de polarizare, de schimbarea de entropie și de rezistența soluției.

01—3—002

Probleme diverse

COMPUȘI BROMURAȚI NOI PENTRU IGNIFUGARE

A fost pusă în comerț o nouă serie de compuși bromurați care servesc ca adaosuri ignifugante la mase plastice, vopsele, textile, hîrtie, lemn etc.

Aceștia sînt tetrabrom-bisfenol-A, anhidrida tetrabromftalică, tris-(2-brometil)-fosfat, pentabrom-fenol și tris-(2,3-dibrompropil)-fosfat.

Compușii bromurați sînt mult superiori compușilor analogi clorurați și de aceea ei pot fi folosiți, în cantități mai mici, dînd același rezultat. Din cauza cantităților mici folosite, proprietățile fizice și aspectul obiectelor tratate cu compușii bromurați nu se schimbă prea mult.

01—7—001

BATERII ELECTRICE CU IZOTOPI

Bateriile electrice cu izotopi servesc la transformarea directă a energiei eliberate la dezintegrarea izotopilor radioactivi în energie electrică.

Actualmente se cunosc patru metode principale și anume:

1. Metoda încărcării directe, la care se întrebuințează numai particule cu încărcare electrică, adică razele α și β. Energia electrică se obține prin colectarea corpusculelor încărcate pe un electrod.

2. Metoda contact-potențialului, unde se întrebuințează razele γ, care servesc la obținerea ionilor în gaze. Aceștia sînt descărcați prin intermediul unui contact potențial metalic.

3. La metoda termoelectrică se pot întrebuința atît particule încărcate, cît și raze γ. Locul de contact între două metale este încălzit cu ajutorul acestor raze și se generează un curent electric în urma efectului termoelectric bine cunoscut.

4. Metoda cu semiconductoare prin generarea puterii electromotrice în urma acțiunii razelor.

Avînd în vedere că sursa de energie constă într-un izotop radioactiv, durata de funcționare a bateriilor depinde de perioada de înjumătățire a acestuia, care variază între cîteva luni și 20 de ani. Izotopul folosit trebuie să aibă o cît mai mare activitate specifică și o perioadă de înjumătățire cît mai lungă. Izotopii cei mai consacrați sînt stronțiu-90, itriu-90, tritiu, poloniu-210 și prometeu-147, primii doi avînd perioadă de înjumătățire de 20 de ani.

Bateriile electrice care funcționează pe baza metodei încărcării directe sînt fabricate pe scară industrială. O astfel de baterie conține 10 mC stronțiu-90 și are un colector de aluminiu și un izolator din polistiren. Volumul total al bateriei este de 15 cm^3. Ea livrează un curent de 4.10^{-11} A cu o tensiune inițială de cîteva sute de V, care urcă apoi pînă la 7 kV. Randamentul în curent este 33%, iar durata funcționării, circa 40 de ani. O altă baterie care funcționează pe baza aceluiași principiu conține o sursă de tritiu, care emite raze β, un moderator pentru încetinirea electronilor, un emițător secundar din oxid de magneziu și un colector de aluminiu. Emițătorul și colectorul sînt așezați în vid înaintat. Se obțin tensiuni între 20 și 200 V și un randament de 1,5%.

Metoda contact-potențialului se bazează pe faptul că pe locurile de contact a două metale trec electroni de la un metal la altul, sub acțiunea razelor ionizate. Ca sursă de raze se întrebuințează de multe ori tritiul. Intensitatea curentului este 10^{-9}—10^{-10} A, iar tensiunea aproximativ 1 V. Randamentul este circa 1%.

La metoda termoelectrică se întrebuințează ca sursă de energie radioactivă poloniu-210 și stronțiu-90. La o baterie din sîrmă de constantan și crom-nichel cu 40 de locuri de contact, folosind o sursă de 146 curie poloniu-210, s-a obținut 9,4 mW, la un randament de 0,2%.

Bateriile din cele trei tipuri sînt fabricate în serie și se întrebuințează acolo unde se necesită o sursă de curent de mare uniformitate și de o durată lungă de funcționare, ca de exemplu la dozimetre, electroscoape de buzunar, etalone etc.

Cea mai nouă și cea mai interesantă metodă este aceea care utilizează semiconductoare. Cu toate că dezvoltarea bateriilor care folosesc semiconductoare se găsește încă într-un stadiu inițial, ele vor avea, probabil, o utilizare foarte largă în special pentru aparate înzestrate cu tranzistoare.

În prezent este deja în funcțiune un radio cu tranzistoare, cu un consum de energie de 10μW, alimentat de 8 baterii de semiconductoare, care conțin ca sursă de energie cîte 50 mC stronțiu-90.

Randamente mult mai bune de energie se obțin dacă se întrebuințează ca sursă de raze, soarele. În acest domeniu s-au obținut rezultate foarte bune în U.R.S.S., unde o baterie solară cu 432 foto-elemente de siliciu dă 10 W la o tensiune de 200 V.

01—7—002

UTILIZAREA PĂMÎNTURILOR RARE CA AGENȚI ANTICOAGULANȚI AI SÎNGELUI Folosirea agenților anticoagulanți în profilaxia și terapia trombozelor, emboliilor și infarcturilor cardiace este foarte importantă. Actualmente se întrebuințează în medicină trei grupe distincte de compuși în acest scop și anume: heparinoide, dicumarol și derivați și sărurile pămînturilor rare. Efectul lor a fost cercetat din punct de vedere terapeutic, toxicologic și al efectelor secundare. În acest scop au fost cercetate atît sărurile anorganice, cît și organice ale lantaniului, ceriului, prazeodimului, neodimului și a samariului. Sărurile anorganice nu pot fi întrebuințate în medicină umană din cauza efectelor nocive asupra sistemului circulatoriu. Sărurile pămînturilor rare sînt fără nici un efect la administrare subcutană, intramusculară sau peroral din cauza lipsei de resorpție, la injecții intravenoase, coagularea sîngelui este imediat împiedicată.

Dintre numeroasele preparate încercate, sarea de neodimiu al acidului 3-sulfo-izo-nicotinic, denumit trombodim, a dat rezultate favorabile, avînd un efect tot atît de rapid ca și heparina și acest efect durează cîteva ore. Trombodim-ul este aproape netoxic și poate fi folosit singur, sau în combinație cu dicumarol. Se discută modul de acționare a trombodimului în sînge.

01—7—003

PRIMA CONFERINȚĂ NAȚIONALĂ DE STANDARDIZARE

BUCUREȘTI 13—15 NOIEMBRIE 1958

În zilele de 13, 14 și 15 noiembrie a.c. a avut loc la București, Prima Conferință Națională de Standardizare, organizată de Oficiul de Stat pentru Standarde, în colaborare cu Consiliul Central ASIT, cu scopul de a analiza zece ani de standardizare socialistă în țara noastră și a trasa directivele de perspectivă pentru a ridica nivelul acestei activități.

La conferință, pe lîngă conducerea și specialiștii din Oficiul de Stat pentru Standarde — OSS —, din Direcția Generală pentru metrologie, standarde și invenții de pe lîngă Consiliul de Miniștri și reprezentanți ai Comitetului de Stat al Planificării, ministerelor, departamentelor, instituțiilor și întreprinderilor din capitală și provincie, au participat ca invitați și reprezentanți ai organizațiilor de standardizare din străinătate, printre care menționăm: prof. ing. Eduard Wegelius, noul președinte ales al Organizației internaționale de standardizare ISO, cu sediul la Geneva și director general al Institutului național de cercetări tehnice din Helsinki (Finlanda), ing. A. A. Viatkin președintele Comitetului de Standarde, Măsuri și Aparate de măsură de pe lîngă Consiliul de Miniștri al Uniunii Sovietice, ing. Sim Hao-Fun, președintele Direcției de Standardizare de pe lîngă Comitetul de Stat pentru Tehnică din R.P. Chineză, ing. Kim Cer-Rin, vicepreședintele Comitetului de Standarde din R. P.D. Coreană, ing. P. Takacs, președintele Oficiului Ungar de Standardizare, Ing. I. Petruşev, președintele Comitetului superior de Standardizare din R.P. Bulgaria.

Conferința a fost deschisă de tov. D. Cizmaș, directorul general al Direcției Generale pentru Metrologie, Standarde și Invenții, care într-o scurtă expunere a arătat scopul conferinței și a adresat un cuvînt de bun venit participanților și urări de spor la muncă și succes în desfășurarea lucrărilor.

În prima ședință plenară, după cuvîntul de salut al delegațiilor străine, au făcut scurte expuneri tov. prof. dr. ing. Ștefan Nădășan, membru în Comitetul de Stat al Planificării și ing. Anton Constantinescu, ministru adjunct al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei.

În continuare, tov. ing. Ion Miletineanu, director general adjunct al Direcției generale pentru Metrologie, Standarde și Invenții și conducătorul OSS a dezvoltat referatul *„10 ani de standardizare în R.P.R."* Referentul a arătat începuturile standardizării în R.P.R., obiectivele standardizării, desfășurarea muncii de standardizare în cei 10 ani și sarcinile de viitor ale standardizării românești, subliniind următoarele:

Acțiunea de standardizare socialistă care pe linie de stat a devenit posibilă în urma transformărilor ce au avut loc în țara noastră după 23 august 1944, a fost necesară pentru introducerea disciplinei în producție și pentru stabilirea unor condiții tehnice minime ale produselor. În desfășurarea activității sale, standardizarea a urmărit și urmărește permanent o serie de obiective pe care caută să le atingă prin mijlocirea tuturor factorilor interesați la elaborarea standardelor; printre aceste obiective, cele mai importante sînt: asigurarea și ridicarea continuă a calității produselor, tipizarea și unificarea lor. În felul acesta, standardizarea, sprijinită pe tehnica nouă, este un instrument important pentru realizarea obiectivelor generale ale economiei planificate. În R.P.R., acțiunea de standardizare a parcurs trei etape: o primă etapă între 1948 și 1952, în care s-a pus accentul pe fixarea metodologiei standardizării și pe elaborarea și aprobarea standardelor pentru principalele produse ale economiei naționale. A doua etapă, între 1952 și 1955, se caracterizează prin trecerea la revizuiri importante de standarde în pas cu progresele înregistrate în producție, ca urmare a realizării planurilor de stat și cu progresul tehnic. La sfîrșitul celei de-a doua etape economia R.P.R. deține un ansamblu de standarde însumînd circa 5 000 titluri din cele mai variate domenii. Din 1956 s-a intrat în etapa standardizării științifice, caracterizată prin îmbunătățirea muncii de întocmire

a planurilor de standardizare şi de elaborare a standardelor, ca şi prin introducerea pe scară tot mai largă a unor elemente generale de coordonare ştiinţifică. În această etapă se situează şi introducerea metodelor moderne ale statisticii matematice şi ale analizelor polarografice, cromatografice, roentgenografice, spectrometrice, fotocolorimetrice etc. în controlul tehnic al calităţii. De asemenea, tot în această etapă se înscrie participarea activă la acţiunea de standardizare internaţională, care se face pe două planuri — pe de o parte în cadrul lagărului ţărilor socialiste, iar pe de altă parte, în cadrul Organizaţiei Internaţionale de Standardizare-ISO.

Aportul susţinut al R.P.R. la acţiunea de standardizare ISO s-a bucurat de o bună apreciere, astfel că ţara noastră a fost aleasă de curînd ca membră în Consiliul de conducere al acestei organizaţii.

Activitatea de standardizare din ţara noastră a avut, firește, în cei zece ani străbătuţi şi o serie de lipsuri inerente, în bună măsură, începuturilor ei, ca de exemplu : aprobarea unor standarde care nu au ţinut seama întrutotul de realităţile terenului, elaborarea unor standarde neaplicabile, a unor standarde care nu defineau suficient calitatea sau care au tratat probleme minore, întîrzieri în revizuirea standardelor.

În ceea ce priveşte sarcinile de viitor, cele mai importante care au fost relevate sînt : îmbunătăţirea planurilor generale de standardizare şi ridicarea nivelului calitativ al muncii de elaborare a standardelor. Întrucît munca aceasta nu poate fi înfăptuită decît în strînsă colaborare cu ministerele, institutele de cercetări şi proiectări, institutele de învăţămînt superior şi întreprinderile, este necesar concursul efectiv al acestora. În aplicarea standardelor, mai ales, rolul principal revine factorilor din exteriorul OSS. Ministerele producătoare sînt chemate să asigure condiţiile pentru respectarea standardelor, iar beneficiarii să-şi sporească exigenţa în ce priveşte corespondenţa calităţii produselor cu prescripţiile standardelor. Este necesar, de asemenea, sprijinul eficace al organizaţiilor de partid şi sindicale şi, în special, al cercurilor ASIT, care pe viitor trebuie să activeze mai intens pentru susţinerea acţiunii de standardizare.

A urmat apoi expunerea tov. Cora Barbu, director tehnic în Oficiul de Stat pentru Standarde, privind *„Directivele de perspectivă în activitatea de standardizare"*.

Referatul analizează necesitatea unui plan de perspectivă în domeniul standardizării şi elementele care trebuie să stea la baza elaborării proiectului de directive pentru desfăşurarea în perspectivă a acţiunii de standardizare, printre care mai importante se consideră :

1. Perioada pentru care se întocmeşte proiectul este de cinci ani.
2. La înscrierea temelor se va ţine seama de :
— Hotărîrile Partidului şi Guvernului referitoare la dezvoltarea economiei naţionale ;
— obiectivele standardizării.
3. Se vor înscrie teme referitoare la produsele complexe care se fabrică pe scară din ce în ce mai mare (dispozitive, mecanisme, maşini).
4. Se vor înscrie teme de tehnica securităţii în strînsă colaborare cu Institutul pentru studiul protecţiei muncii de pe lîngă C.C.S.
5. Se vor înscrie temele necesare pentru completarea standardizării în domeniile deja atacate.
6. La înscrierea temelor se va tinde spre un nivel calitativ mondial.
7. Succesiunea etapelor de standardizare va fi următoarea : terminologie ; metodele de analiză şi încercare ; alegerea caracteristicilor ; tipizarea ; valorile caracteristicilor.
8. Se va da atenţie înscrierii sistematice a revizuirii standardelor existente.
9. Ca documentaţie, se vor folosi : culegerea de teme întocmită de OSS ; colecţie de standarde din biblioteca OSS şi din alte biblioteci ; recomandările ISO, CEI, UIC ; colecţiile de norme interne ale industriei ; literatura tehnică de specialitate ; rezultatele cercetărilor şi experienţa întreprinderilor. Prima şedinţă plenară s-a încheiat cu discuţii pe marginea referatelor prezentate.

În ziua a doua a conferinţei au urmat lucrările pe secţii în număr de patru :

Secţia I : Industria grea.
Secţia II : Industria chimică şi extractivă.
Secţia III : Construcţii şi materiale de construcţii.
Secţia IV : Industria bunurilor de consum.

Lucrările secţiei a II-a au fost conduse de un prezidiu compus de tov. dr. Cora Barbu şi ing. S. Geller, reprezentanţi ai OSS, ing. S. Benari, reprezentantul Comitetului Secţiei de Chimie ASIT şi al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimie, ing. P. Teodorescu şi N. Duhnea, reprezentanţi ai întreprinderilor din industria chimică şi hîrtiei.

S-au prezentat un referat privind *„Activitatea de standardizare în perioada* 1948—1958, *în domeniul petrol, cărbune, celuloză-hîrtie şi chimie"*, susţinut de tov. dr. Cora Barbu din partea OSS şi referatele : *„10 ani de standardizare a produselor petroliere"* susţinut de tov. dr. D. Grigorescu, din partea departamentului petrolului, şi *10 ani de standardizare în industria chimică"* susţinut de tov. ing. A. Kreindler, responsabilul cu standardizarea al M.I.P.C.

În partea privitoare la sectorul chimie, referatul OSS subliniind elaborarea pînă în prezent a unui număr de 505 standarde, din care 160 pentru industria chimică anorganică şi 345 pentru industria chimică organică, se ocupă de aspectele negative şi pozitive ale muncii de standardizare, menţionînd greutăţile întîmpinate şi felul cum au fost sau nu rezolvate. Se relevă aportul efectiv al standardizării la elaborarea corespunzătoare a standardelor pentru acid sulfuric de acumulatori, sulfat de aluminiu, superfosfat, hexametafosfat, coloranţi, produşi intermediari (în special monoclorbenzen), metode de încercări pentru materiale plastice etc. Evidenţiind sprijinul acordat acţiunii de standardizare de o serie de institute de cercetări, ca ICECHIM şi ICAR, cum şi munca unor tovarăşi specialişti, se face apel la o colaborare şi mai strînsă cu factorii interesaţi şi cu alte organe de stat, ca : Comitetul de Stat al Planificării şi Comitetul pentru Preţuri, care sînt în măsură să joace un rol important, în special, la realizarea condiţiilor de aplicare a standardelor. Referatul OSS menţionează, de asemenea, aportul important al standardizării romînești în domeniul chimiei, în munca de standardizare internaţională pe linie de CAER şi ISO.

Coreferatele prezentate aduc o serie de precizări privind activitatea de standardizare în cei 10 ani luaţi în considerare.

Pe marginea referatului şi coreferatelor s-au purtat discuţii ample de către tovarăşii participanţi, printre care menţionăm : ing. A. Kreindler, dr. D. Grigorescu, ing. S. Benari. ing. C. Călin, ing. Gh. Oprescu, ing. Fr. Eşanu, ing. D. Costescu, ing. L. Ornstein, ing. N. Duhnea, discuţii în care s-a analizat critic munca de standardizare de pînă în prezent şi s-au făcut propuneri pentru îmbunătăţirea acestei munci în viitor.

Ca urmare a referatului, coreferatelor şi discuţiilor purtate, secţia a adoptat o rezoluţie corespunzătoare.

În ultima zi a conferinţei, în cadrul unei şedinţe plenare, după continuarea discuţiilor pe marginea referatelor expuse în prima şedinţă plenară, s-au expus concluziile secţiilor de lucru şi s-a prezentat şi discutat proiectul de rezoluţie care a fost apoi aprobat.

Rezoluţia primei conferinţe naţionale de standardizare relevă aportul adus într-un deceniu de standardizare de stat din R.P.R. la ridicarea nivelului tehnic al producţiei, sporirea productivităţii muncii, îmbunătăţirea calităţii produselor şi reducerea preţului de cost. S-a subliniat, de asemenea, contribuţia pe care standardizarea din ţara noastră a adus-o pe plan internaţional. Rezoluţia, în continuare, recomandă, ca standardizarea să-şi desfăşoare în viitor activitatea pe baza unor directive de perspectivă şi să fie întărită munca de control în domeniul aplicării standardelor în producţie.

Rectificare

În nr. 12/1958 al Revistei de Chimie, pag. 693, indicaţiile bibliografice [1] şi [2] se referă la:
1. Guyon R. F., C. r. 183, 361, 1926; 184, 945, 1927; C. r. 186, 1551, 1928.
2. Welcher, Organic analytical reagents, vol. I, p. 218. De asemenea, în tot cuprinsul articolului, cît şi în tabelă, se va citi:
Cl_2Ba $n/10$ în loc de 10 n; H_2SO_4 $n/10$ în loc de 10 n; $(NH_4)_2SO_4$ $n/5$ în loc de 5 n; K_2SO_4 $n/5$ în loc de 5 n.
La pag. 693, rîndul 4 de jos, coloana 2, se va citi exactităţii, în loc de extracţiei.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

In R.S.S. Uzbecă s-au descoperit recent cele mai mari zăcăminte de gaz metan din U.R.S.S. şi probabil din lume. Preşedintele Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Uzbece a declarat că gazul metan din zăcămintele de la Buhara va fi folosit peste cîţiva ani în marea industrie ai Uralului şi în alimentarea cu energie electrică a Uzbechistanului, Tadjikistanului, Turcmeniei şi Kazahstanului prin construirea unei termocentrale de mari proporţii. În paralel, în regiunea Gazlinsk se va dezvolta o puternică industrie chimică bazată pe gazul metan, pentru ai cărei lucrători se va construi, în viitorii şapte ani, un nou oraş. Tot din zăcămintele de gaz metan descoperite în R.S.S. Uzbecă vor fi alimentate toate localităţile din Asia Centrală.

Rezervele de gaz metan ale U.R.S.S., calculate recent de geologii sovietici în urma descoperirii zăcămintelor menţionate, ating în prezent peste un milion de miliarde de metri cubi. Anul trecut s-au extras 20 miliarde de metri cubi de gaz metan, iar pentru anul 1965 se vor extrage circa 150 miliarde metri cubi, atît pentru chimizare cît şi drept combustibil în întreprinderi şi pentru uz casnic. Extinderea rapidă a folosirii acestei preţioase materii prime este determinată de o extindere corespunzătoare a reţelelor de conducte de la zăcăminte spre centrele industriale. În acest sens, în viitorii şapte ani se vor construi peste 50 000 km de asemenea reţele. Aceasta înseamnă că în fiecare oră de muncă, în U.R.S.S. se vor construi 3 km de conducte.

*

Geologii sovietici au descoperit pe versantul nordic al munţilor Alai importante zăcăminte de mercur, prin a căror exploatare se va extinde considerabil industria mercurului în U.R.S.S., pentru care Kirghizia ocupă primul loc.

În momentul de faţă, se continuă lucrările de prospecţiune în regiunile aurifere în regiunea Ciatkal şi în valea Susamir din masivul Alai. În nordul Kirghiziei, geofizicienii sovietici au prospectat zăcăminte petrolifere şi de gaze naturale.

*

In regiunea Arhangelsk, la 30 de kilometri de Kotlas, pe malul sting al rîului Vişegda, se construieşte cel mai mare combinat pentru valorificarea chimică a lemnului din întreaga Europă. Centrala termică principală a acestui combinat, care se află în curs de construcţie, este o clădire înaltă de 50 m. Pînă la punerea ei în funcţiune, o mică centrală electrică de 12 000 kW se construieşte alături, pentru a alimenta cu energie electrică şantierele, precum şi bazele forestiere. În prima etapă a combinatului care constituie o uzină de celuloză, lucrările avansează repede, primele opt hale principale fiind aproape terminate.

Combinatul de la Kotlas va livra mari cantităţi de materii prime pentru producţia ţesăturilor de mătase artificială. Anual, acest combinat va produce sute de mii de tone de celuloză de calitate superioară, de hîrtie, de alcool etilic, de drojdie furajeră, precum şi alte produse.

*

Pentru dezvoltarea continuă a producţiei de mase plastice în urma directivelor Congresului al XXI-lea al P.C.U.S., la Kiev s-a înfiinţat, pe lîngă Academia de Ştiinţe din Ucraina, un institut de cercetări ştiinţifice pentru polimeri şi monomeri.

*
* *

Ştiri din R.P. Polonă

Pe baza directivelor cu privire la dezvoltarea economiei naţionale a Republicii Populare Polone pe anii 1959—1965, adoptate de cea de-a XII-ea plenară a C.C. al P.M.U.P., economia poloneză va cunoaşte un nou avînt. Încă din anul 1957, producţia poloneză pe cap de locuitor, pentru principalele produse industriale, a depăşit cu mult producţia medie mondială pe cap de locuitor, aşa cum rezultă din tabela de mai jos:

Produsul	R.P. Polonă producţie pe cap de locuitor, în 1957	Producţia mondială pe cap de locuitor, în 1957
Oţel, kg	187	105
Energie electrică, kWh	748	640
Combustibil calculat în huilă, kg	3 428	1 404
Acid sulfuric, kg	17,06	14,7
Ciment, kg	159	88
Ţesături de bumbac şi lînă, precum şi fibre artificiale	8,4	4,4

În ceea ce priveşte dezvoltarea industriei pînă în anul 1965, se prevede o sporire a producţiei industriale cu aproximativ 50% în comparaţie cu cifrele prevăzute pentru anul 1960 sau cu 80% faţă de anul 1958. Pentru producţia agricolă se prevede pentru aceeaşi perioadă o sporire cu aproximativ 20% în comparaţie cu anul 1958.

În urma acestor creşteri, atît a producţiei industriale, cît şi a celei agricole, venitul naţional va spori în această perioadă cu aproape 40%.

Prin realizarea acestor creşteri ale producţiei industriale, în anii 1961—1965 vor fi încadraţi suplimentar aproximativ un milion de lucrători. Volumul producţiei industriale în anul 1965 va fi de aproape zece ori mai mare decît cel din anul 1938.

Pentru principalele produse industriale, producţia din anul 1965 trebuie să atingă următoarele cantităţi:

Huilă	111 500 000 t;
Energie electrică	41 500 000 000 kWh;
Oţel	8 800 000 t;
Autocamioane	30 500 buc.;
Vase maritime (deplasament)	440 000 t;
Ciment	10 000 000 t;
Ţesături de bumbac	790 000 000 m;
Ţesături de lînă	100 000 000 m;
Carne	1 500 000 t.

În ceea ce priveşte producţia agricolă, aceasta trebuie să atingă în medie la hectar 1 750 kg pentru cereale, 16 t pentru cartofi, 23,6 t pentru sfeclă etc.

*

In primul semestru al anului 1958, producţia globală industrială a R.P. Polone a crescut cu aproximativ 10,5 % faţă de aceeaşi perioadă a anului 1957.

Pentru principalele produse industriale, dinamica producţiei a fost următoarea:

Produsul	Unitatea de măsură	Semestrul I 1957	Semestrul I 1958
Energie electrică	miliarde kWh	10,1	11,4
Cărbuni	mil t	46,7	47,0
Cocs	mil t	5,3	5,4
Fontă	mil t	1,8	1,8
Oţel	mil t	2,6	2,7
Ţiţei	mii t	89,7	88,1
Zinc	mii t	79,0	78,4
Aluminiu	mii t	9,1	11,0
Acid sulfuric (100% H_2SO_4)	mii t	249,1	262,1
Carbonat de sodiu	mii t	179,0	243,9
Îngrăşăminte azotoase (N)	mii t	98,0	107,6
Îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	mii t	71,1	67,1
Fibre artificiale	mii t	—	8,8
Fibre sintetice poliamidice	mii t	—	1,0
Anvelope auto	mii buc	397,0	626,6
Celuloză	mii t	112,5	116,9
Hîrtie	mii t	100,7	211,1
Ciment	mil t	2,0	2,3
Produse farmaceutice	mil zl.	667,2	924,7

*
* *

Ştiri din R. Cehoslovacă

Pe baza importantelor zăcăminte de gaze naturale descoperite în sudul Cehoslovaciei, se preconizează construirea unui important combinat de îngrăşăminte azotoase la sud de oraşul Sala. Prin intrarea în producţie a noului combinat, producţia actuală de îngrăşăminte azotoase a Republicii Cehoslovace va creşte cu circa 75%, acoperind pe deplin nevoile agriculturii. Producţia de îngrăşăminte azotoase a Cehoslovaciei va atinge în anul 1960 aproximativ 140 000 t N.

*

In primul semestru al anului 1958, producţia globală industrială a crescut cu 11,4% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1957. Faţă de sarcinile planificate, realizările au atins în medie 103,1%. În ceea ce priveşte planul Ministerului Industriei Chimice, acesta a fost rea-

lizat în proporţie de 101,8%, producţia pe primul semestru al anului 1958 fiind cu 9,1% mai mare decît în aceeaşi perioadă a anului precedent.

Pentru principalele produse industriale, dinamica producţiei a fost următoarea :

Produsul	Unitatea de măsură	Semestrul I 1957	Semestrul I 1958
Energie electrică	miliarde kWh	8,6	9,4
Huilă	mil t	12,0	12,9
Cărbune brun	mil t	23,5	26,8
Minereuri de fier	mil t	1,4	1,3
Fontă	mil t	1,8	1,9
Oţel	mil t	2,6	2,7
Acid sulfuric	mii t	225,0	232,0
Îngrăşăminte azotoase (N)	mii t	39,0	45,0
Îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	mii t	56,0	57,0
Ciment	mil t	1,8	1,9
Benzină	mii t	143,0	175,0

Dintre produsele de bază ale industriei chimice trebuie menţionat faptul că în cursul aului 1958, producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut, în medie, cu 55% faţă de cea a anului 1957.

* * *

Dezvoltarea de îngrăşăminte chimice

în R.P. Coreea

Conform planurilor de dezvoltare în perspectivă, producţia de îngrăşăminte azotoase şi fosfatice trebuie să atingă în Coreea de nord 630 000 t faţă de 197 000 t în anul 1957. Pentru realizarea acestei creşteri de producţie, pe lîngă mărirea capacităţilor de producţie a uzinelor existente, sînt în curs de construcţie noi uzine. Astfel, în afara unei uzine de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 135 000 t/an, care a intrat în producţie în cursul anului 1958, s-a mai construit şi pus în funcţiune în cursul aceluiaşi an, o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an. În acelaşi timp s-a construit şi o uzină de superfosfat cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an.

Această dezvoltare rapidă a industriei de îngrăşăminte din R. D. Coreea, care se realizează cu ajutor tehnic şi material din partea U.R.S.S., se bazează în principal pe dezvoltarea industriei de acid sulfuric, mărindu-se proporţional exploatarea zăcămintelor de pirită. Astfel, numai la zăcămintele de la Mandock producţia de pirită a crescut de trei ori faţă de anul 1952, atingînd 500 000 t/an.

* * *

Ştiri din India

La Hyderabad a început construcţia unei fabrici de acid acetic cu o capacitate de producţie de 2 500 t/an. La sfîrşitul acestui an noua unitate va fi pusă în funcţiune.

*

Cea de-a doua unitate pentru fabricarea DDT-ului a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului trecut la Elwaye în Statul Kerala. Această unitate care dispune de o capacitate de producţie de 1 400 t/an se aprovizionează cu benzen de la cocseriile din Bihar şi din regiunile occidentale ale Bengalului, restul materiilor prime fiind livrate de o uzină de produse chimice amplasată în imediată apropiere.

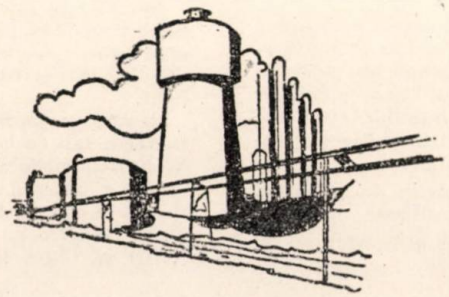
*

Cu ajutorul unui credit acordat de Uniunea Sovietică în valoare de 80 milioane ruble, în India se va construi o importantă uzină de medicamente de sinteză a căror proiecte şi utilaje vor fi livrate de U.R.S.S.

*

În vederea obţinerii de săruri de potasiu pentru agricultură Institutul central de cercetări al sării din Bhavnagar a pus la punct un procedeu pentru extracţia lor din apa mării. Conform proiectului, se preconizează extracţia a 3,5 milioane t săruri prin evaporare sub acţiunea căldurii solare, conţinutul în clorură de potasiu în aceste săruri fiind de 85 000 t. Apele mume rămase după cristalizarea clorurii de sodiu conţin sulfat de magneziu şi carnalit. Acestea tratate iniţial cu clorură de calciu precipită sulfatul de calciu după care clorura de potasiu se extrage prin cristalizare fracţionată. În acest mod se va obţine o clorură de potasiu cu o puritate de 96,8 %.

* * *



Ştiri din R. P. Chineză

Cu ajutorul documentaţiei sovietice fabrica de sticlă din Sanhai a pus la punct procesul de fabricaţie al îngrăşămintelor fritate, care prezintă avantajul punerii lente în libertate a elementelor nutritive, aducînd importante sporuri de recoltă.

*

La uzina de stat nr. 2 de cauciuc din oraşul Ţindao s-au pus la punct procesele de fabricaţie pentru tipuri noi de anvelope. Unele dintre acestea se produc pe căi tehnologice cu totul originale care aduc importante avantaje economice.

*

În anii celui de-al doilea cincinal în fiecare judeţ al Republicii Populare Chineze se vor construi cîte două uzine de îngrăşăminte azotoase cu producţie anuală de peste 8 000 t fiecare. Pentru utilarea acestor uzine vor fi necesare peste 3 000 de coloane de sinteză de înaltă presiune. Pentru construcţia acestora la uzina Sifan din Sanhai s-a pus la punct tehnologia obţinerii lor din oţel turnat. În acest mod costul unei coloane revine de 8 ori mai mic decît două ar fi fost confecţionat din tole de oţel sudate, iar numărul uzinelor metalurgice a căte 1 000 muncitori antrenaţi anual în confecţionarea coloanelor se reduce de la 80 la 10.

*

Uzina de pietre de polizor din oraşul Hăfăe, provincia Anhuei, a reuşit să realizeze produse finite, ai căror indici de utilizare sînt superiori pietrelor de polizori englezeşti importate în trecut.

*

R. P. Chineză a reuşit să ocupe anul trecut primul loc în lume în ceea ce priveşte producţia de bumbac atingînd 3,5 milioane t faţă de 2,62 milioane t, cît a fost producţ'a S.U.A. în aceeaşi perioadă. În ceea ce priveşte producţia de cărbuni, încă de la sfîrşitul anului trecut aceasta a atins o medie zilnică de peste un mlilion t, depăşind astfel producţia zilnică a Angliei.

RECENZII

V. N. CONDRATIEV: **Cinetica reacţiilor chimice în fază gazoasă.** Ed. Academiei de Ştiinţe U.R.S.S., Moscova 1958.

Monografia acad. V. N. Condratiev „Cinetica reacţiilor chimice în fază gazoasă" cuprinde expunerea amănunţită şi sistematică a rezultatelor obţinute în diferitele domenii ale cineticii acestor reacţii, una din cele mai importante ramuri ale chimiei fizice şi teoretice. Ea se adresează în primul rînd chimiştilor specialişti şi cercetătorilor din domeniile înrudite (procese de ardere, fizica şi chimia descărcărilor electrice, fizica şi chimia straturilor atmosferice superioare), cît şi aspiranţilor şi inginerilor care lucrează în domeniul proceselor de oxidare, cracare, polimerizare şi altor procese care decurg prin mecanismul radicalic înlănţuit.

Materialul cuprins în această monografie este împărţit în 10 capitole. În capitolul I, care se ocupă cu regulile cinetice fundamentale ale reacţiilor chimice, se cercetează reacţiile simple şi complexe şi echilibrul chimic. Capitolul II se ocupă cu mecanismul reacţiilor chimice. Se discută metodele experimentale folosite în cercetarea mecanismului de reacţie, problema referitoare la produşii intermediari şi reacţiile atomilor şi radicalilor liberi. În capitolul III se discută teoria proceselor chimice elementare, inclusiv teoria ciocnirilor şi teoria stării de tranziţie. Capitolul IV se ocupă cu diferite tipuri de reacţii bimoleculare şi cu problema referitoare la relaţia între viteza acestor reacţii şi structura substanţelor ce reacţionează, iar în capitolul V se prezintă reacţiile monoşi trimoleculare. În capitolul VI se discută problema schimbului de energie la ciocnirea moleculelor, care joacă un rol fundamental în procesele de activare şi dezactivare termică. În capitolele VII şi VIII se descriu reacţiile fotochimice, reacţiile în descărcări electrice, procesele ce decurg sub acţiunea particulelor încărcate rapide şi reacţiile iniţiate de radiaţiile nucleare. Capitolul IX se ocupă cu analiza amănunţită a mecanismului reacţiilor înlănţuite. După cercetarea diferitelor procese înlănţuite staţionare, autorul descrie amănunţit procesele nestaţionare. Urmează apoi expunerea asupra exploziilor înlănţuite ramificate (izoterme) şi cercetarea aprinderii termice neizoterme. Această analiză conduce în mod natural la problema arderii în general, a cineticii reacţiilor în flăcări şi la problema echilibrului în flăcări, care sînt descrise în ultimul capitol al monografiei.

Pentru a uşura înţelegerea materialului expus se reamintesc noţiunile fundamentale de cinetică, termodinamică şi din teoria arderii.

Din modul de prezentare a materialului rezultă clar ideea care a stat la baza acestei lucrări, şi anume încercarea de a sistematiza imensul material experimental acumulat în ultimii ani în acest domeniu, de a face unele generalizări şi de a trage anumite concluzii menite să completeze concepţiile teoretice existente. Se atribuie o deosebită atenţie cazurilor cînd aceste concepţii se arată insuficiente pentru interpretarea integrală a datelor experimentale.

Urmărind această linie de gîndire, autorul caută să descopere lacunele teoriei. Este vorba în primul rînd de reacţiile elementare, pe care se bazează interpretarea modernă a proceselor complexe decurgînd în mai multe stadii şi care sînt încă relativ puţin studiate, atît din punct de vedere experimental cît şi teoretic. În starea ei actuală teoria complexului activat nu este capabilă să explice în mod satisfăcător reacţiile care decurg fără activare, cînd însăşi noţiunea de complex activat îşi pierde sensul; sînt insuficiente concepţiile teoretice referitoare la reacţiile monomoleculare, în special la problema activării şi dezactivării moleculelor în timpul ciocnirii şi problema repartiţiei energiei după legea lui Maxwell-Bolzman în gazul ce reacţionează. Nu este pe deplin lămurit mecanismul reacţiilor înlănţuite concrete, unde se întîmpină o serie de dificultăţi, datorite cunoaşterii insuficiente a rolului factorului eterogen în dezvoltarea reacţiei înlănţuite, a naturii catalizei omogene, a vitezei diferitelor procese elementare etc.

Evident că un asemenea mod de prezentare a materialului aduce un aport preţios la adîncirea cunoştinţelor noastre în domeniul cineticii reacţiilor în fază gazoasă şi, ceea ce este şi mai important, el indică calea pe care trebuie s-o urmeze cercetările experimentale pentru a lămuri şi completa lacunele existente în concepţiile teoretice actuale. Aceasta constituie fără îndoială cel mai mare merit al cărţii.

Monografia este însoţită de o bibliografie vastă (1 334 citate), cuprinzînd literatura pînă la zi.

CĂRŢI CARE VOR APARE ÎN TRIM. 1/1959 ÎN EDITURA TEHNICĂ

1. A. N. Nesmeianov, V. V. Baranov, K. B. Zaborenko, N. P. Rudenko, I. A. Prisel kov: Lucrări practice de radiochimie (traducere din limba rusă) 26 coli, legat jumătate pînză, lei 26,50.
2. M. E. Pozin: Tehnologia îngrăşămintelor şi sărurilor minerale (traducere din limba rusă după ediţia a doua), 24 coli, broşat, lei 19,00.
3. D. Săndulescu şi C. Buzescu: Culegere de probleme de chimie fizică, vol. I, 23 coli, broşat, lei 14,50.
4. G. G. Robovici: Cărbunii activi, 14 coli, broşat, lei 9,50.

BREVETE

PROCEDEU DE FABRICAŢIE A RĂŞINILOR EPOXIDICE

Brevet R. D. G. nr. 14316, înregistrat 11. 12. 1955, publicat la 20. 1. 1958.

Titular: R.D.G., *Autor*: dr. Alfred Lorenz.

Pe cînd răşinile epoxidice realizate pînă astăzi se bazează numai pe compuşi epoxidici finali, poliepoxidele obţinute cu ajutorul noului procedeu se bazează pe grupe epoxidice în poziţia 2,3. S-a dovedit că aceste răşini, din răşini epoxidice 2,3, nu numai că posedă proprietăţile răşinilor epoxidice propriu-zise, din familia eterului poliglicidic, ci posedă proprietăţi superioare din punct de vedere tehnic.

Se folosesc drept componente: clorhidrine de glicerină, dihalogene alchilizate, arilizate sau arilalchilizate, respectiv compuşii lor corespunzători epoxidici, sau amestecul lor în stare să dea grupe epoxidice în poziţia 2, 3.

PROCEDEU DE FABRICAŢIE A MEMBRANELOR DE SCHIMBĂTORI DE IONI

Brevet R. D. G. nr. 13389, înregistrat la 26. 10. 1955, publicat la 25. 06. 1957.

Titular: Farbenfabrik Wolfen. *Autori*: Dr. Hans Joachim Gründel şi Heinrich Häder.

Invenţia se referă la un procedeu de fabricaţie a membranelor conţinînd produse de condensare sau de polimerizare, apte pentru schimbul de ioni. Aceste membrane se folosesc de pildă la electroliza apei de mare pentru obţinerea apei de băut.

Pentru prepararea lor se macină într-o moară cu bile de porţelan sau cu bile de oţel, timp de 6 ore, 100 g pudră de Wofatit-L (polialchilenimină) sfărîmat în prealabil, împreună cu 400 g material adeziv PC—20 şi 80 g Palatinol M. Masa se toarnă pe o placă de sticlă, formînd un film de 0,3 mm grosime. După umezire cu apă, filmul se poate detaşa de pe sticlă. Astfel se obţin folii de schimb anionic foarte rezistente.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

64. D.D.T. (diclordifeniltricloretan) $CCl_3CH(C_6H_4Cl)_2$

Se obţine prin reacţia dintre monoclorbenzen şi cloral sau cloralhidrat în prezenţa acidului sulfuric ca agent deshidratant. Proporţia dintre reactanţi este o parte cloral la două părţi clorbenzen, la care se mai adaugă 10 părţi acid sulfuric de 99% în porţiuni repetate. Temperatura de reacţie optimă (16—30°C) se menţine cu ajutorul răcirii. După terminarea reacţiei, care durează în medie 5—6 ore, amestecul se supune unei operaţii de separare din care acidul se purifică şi se concentrează pentru a fi refolosit, iar DDT-ul brut se spală întîi cu apă şi cu o soluţie diluată de carbonat de sodiu şi apoi din nou cu apă. După neutralizare, DDT-ul, conţinînd clorbenzen, este supus unei distilări la 35 mm col Hg şi aproximativ 105°C, în care impurităţile se separă şi se recuperează în cea mai mare parte.

Randamentul în DDT faţă de cantitatea de cloral folosită este de 95%.

Consumurile specifice pentru o tonă de DDT tehnic (punct de topire minimum 88°C) sînt următoarele:

Cloral	405 kg;
Monoclorbenzen	820 kg;
Acid sulfuric (99%)	4 100 kg;
Carbonat de sodiu	18 kg.

Utilizări: activitatea insecticidă a DDT-ului a făcut ca acesta să cunoască într-o perioadă de timp extrem de scurtă, o atît de largă răspîndire cum puţine alte produse chimice au cunoscut. Începînd din anul 1942, cînd trebuie considerată apariţia industrială a acestui produs, an de an zeci de noi instalaţii şi-au făcut apariţia pe tot globul, deoarece DDT-ul este folosit atît ca insecticid pentru combaterea insectelor corporale, cît şi în agricultură, unde, în ultimul timp, se consumă cu folos şi rentabilitate cantităţi din ce în ce mai mari. Numai în agricultura Statelor Unite, pierderile provocate de insecte, fungi şi buruieni şi care sînt combătute astăzi cu ajutorul ierbicidelor şi a insecticidelor, printre care DDT-ul ocupă un loc important alături de hexacloran, se cifrează la 5—10 miliarde de dolari anual.

În ceea ce priveşte mărimea instalaţiilor de DDT, ritmul intens de creştere al dinamicii de producţie al acestui produs a determinat construirea de fabrici şi ateliere de capacităţi şi tehnologii foarte variate (procese discontinue sau continue), instalaţiile cele mai mari atingînd cîteva mii de tone pe an. Costul investiţiilor pentru asemenea instalaţii este apreciat în funcţie de capacitatea şi gradul de mecanizare şi automatizare al ei, la 9—13 ruble/kg şi an.

65. DIFENILAMINA $(C_6H_5)_2NH$

Se obţine prin încălzirea anilinei sub presiune, în prezenţa unui catalizator, amoniacul degajîndu-se în timpul reacţiei. În procese discontinue, anilina în proporţie de 1,1 părţi faţă de clorhidrat de anilină preparat în prealabil, se introduce împreună cu acesta într-un autoclav în care se menţine timp de 20—22 ore la temperaturi de 210—240°C, la presiuni de circa 6,4 at. La sfîrşitul duratei, se obţine un amestec de difenilamină, clorură de amoniu şi anilină nereacţionată. *Randament* 80—85%.

În locul clorhidratului de anilină se poate folosi drept catalizator un amestec de clorură feroasă şi bromură de amoniu în proporţie molară de 1 : 2, în cantitate de aproximativ 2,5% din cantitatea de anilină folosită. Temperatura de lucru este în acest caz 310—340°C; durata reacţiei 20 de ore, iar randamentul 74%.

În procesele continue se adaugă anilinei aproximativ 5% catalizator solubil (un amestec echimolecular de clorură feroasă şi clorhidrat de anilină).

Recuperarea difenilaminei din amestecul de reacţie este în principiu identică, indiferent de procedeul şi catalizatorul folosit şi constă din trecerea masei de reacţie într-un separator în care se adaugă acidul clorhidric diluat cald (circa 60°C) care trece anilina în clorhidrat solubil. Acesta împreună cu catalizatorul trece în extractul apos din care anilina este ulterior recuperată. Stratul superior conţinînd difenilamina este supus unei distilări sub vid.

Consumurile specifice pentru o tonă de difenilamină sînt:

Anilină		1 200 kg;
Acid clorhidric	(20°Bé)	770 kg.

Utilizări: Aproximativ 70% din întreaga producţie de difenilamină este folosită ca antioxidant în industria cauciucului sintetic, 20% pentru fabricarea fenotiazinei şi circa 10% în industria coloranţilor de sinteză.

Capacităţile uzuale ale instalaţiilor pentru fabricarea difenilaminei variază între 5 000 şi 25 000 t/an, iar costul investiţiilor este — în medie — de 1 000 ruble pe tonă/an.

66. ETERUL ETILIC $C_2H_5 — O — C_2H_5$

a) Prin tratarea alcoolului etilic cu acid sulfuric în vase de reacţie căptuşite cu plumb, în care se introduce un amestec de aproximativ trei părţi acid sulfuric concentrat (98%) la o parte alcool etilic de 95%. Amestecul este încălzit cu ajutorul aburului în manta, la temperaturi de 125 — 140° C, la care reacţia se iniţiază. Apoi se introduc în reactor vapori de alcool, astfel ca temperatura să fie menţinută la aproximativ 127°C.

Din reactor distilă un amestec de vapori de eter, alcool şi apă care trece în contracurent printr-un turn de spălare, prin care circulă o soluţie diluată de hidroxid de sodiu, care reţine particulele de acid sulfuric şi de produse acide antrenate mecanic. Această soluţie încărcată acum cu mici cantităţi de eter şi alcool este trecută printr-o coloană de distilare, din care se separă alcoolul şi eterul. Vaporii de alcool, eter şi apă rezultaţi din reacţie şi purificaţi de particulele de acid sulfuric în turnul de spălare, sînt introduşi într-o coloană de fracţionare continuă, din care apa se separă pe la baza coloanei, alcoolul etilic conţinînd circa 5% apă, pe la mijlocul coloanei şi este refolosit în fabricaţie, iar eterul etilic pe la vîrful coloanei, care este prevăzut cu un condensator de reflux menţinut la 34°C. Fracţiunea cu punct de fierbere de peste 34°C este reintrodusă în coloană, iar vaporii de eter evacuaţi şi condensaţi. Întregul proces de fabricaţie este continuu, acidul sulfuric folosit în reactor fiind înlocuit o dată la cîteva luni.

Consumurile specifice pentru o tonă de eter etilic sînt următoarele :

Alcool etilic 95%	1 260 kg ;
Acid sulfuric 98%	14 — 23 kg.

Randament față de cantitatea de alcool folosită : 95%

b) Prin trecerea vaporilor de alcool etilic peste catalizatori pe bază de alumină, la temperaturi variind între 200 și 230°C. Din produsele rezultate, eterul se separă prin aceleași metode ca și la procedeul anterior. *Randamentul* de reacție este de 75%.

Utilizări : aproximativ 20% din cantitatea de eter produsă este folosită în medicină ca anestezic, alte 25% în industria chimică și restul de 55% ca solvent și în alte diferite scopuri. Deși are o putere mare de dizolvare, utilizările lui sînt totuși limitate, datorită volatilității sale mari, fapt pentru care în locul eterului etilic a început să fie utilizat în ultima vreme, pe scară largă, eterul izopropilic, care este mai puțin volatil.

Întrucît utilizarea eterului etilic ca anestezic începe să devină principală, fabricarea lui se concentrează în jurul industriilor de medicamente care îl folosesc și ca solvent cu punct de fierbere coborît. Mărimea instalațiilor variază în funcție de necesități, între 500 și 7 500 t/an. Costul unei instalații cu o capacitate de producție de 1 000 t/an fiind de aproximativ 100 000 ruble.

67. ETILENGLICOLUL $HOCH_2CH_2OH$

a) Din etilenă, prin etilenclorhidrină. Reacția de adiție a acidului hipocloros la etilenă duce la formarea de etilenclorhidrină, care poate fi trecută direct în etilenglicol, prin hidroliză, sau în etilenoxid, prin reacție cu alcooli și apoi în etilenglicol prin hidroliză. Pentru obținerea etilenclorhidrinei în proces continuu, etilena este trecută la 200 at și 20°C, printr-un turn umplut cu o soluție de hidroxid de calciu, astfel ca în condițiile de presiune și temperatură date, să se dizolve circa 28 g etilenă pe litru de soluție. Această soluție conținînd etilenă dizolvată este trecută sub presiune într-un reactor în care se introduce clor, în proporție de 1 mol Cl_2 pe litru de soluție. În condițiile indicate se formează oxiclorură de calciu, care se descompune imediat cu formare de acid hipocloros care reacționează cu etilena din soluție, formînd etilenclorhidrina și clorură de calciu. Reacția are loc la rece, la presiuni de 200 at.

Pentru obținerea etilenglicolului din etilenclorhidrină astfel preparată, soluția obținută anterior este tratată la 70—80°C cu cantitatea teoretic necesară de bicarbonat de sodiu, într-un vas cu manta, și agitator. Bioxidul de carbon rezultat poate fi utilizat pentru a carbonata o soluție alcalină proaspătă. După degajarea completă a bioxidului de carbon, care durează 4—6 ore, etilenglicolul brut obținut este trecut într-o coloană de distilare sub presiune redusă, unde este concentrat și separat de săruri, prin distilare.

Randamentul față de etilenă : 65—70%.

Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de etilenglicol sînt următoarele :

Etilenă	1 000 kg ;
Clor	2 350 kg ;
Lapte de var (100% CaO)	2 200 kg ;
Hidroxid de sodiu	36 kg ;
Abur	11 000 kg ;
Energie electrică	160 kWh ;
Apă	21 m^3.

Datorită dificultăților de separare a glicolului de soluțiile saline în care se găsesc dizolvat, se preferă din punct de vedere tehnologic metoda de obținere a lui prin hidroliza indirectă pe calea oxidului de etilenă. În acest scop, soluția de etilenclorhidrină obținută anterior este încălzită cu hidroxid de calciu sau de sodiu, pentru a forma oxid de etilenă, care este separat cu ușurință din soluția de săruri și apoi hidratat cu o soluție slab acidă — sub presiune — și la temperatură. Glicolul brut este supus unei concentrări, urmată de o separare prin distilare în mono-, di- și trietilenglicoli.

b) Prin oxidarea catalitică a etilenei cu aer, cu formare de etilenoxid și bioxid de carbon, urmată de hidratarea oxidului de etilenă. În acest procedeu, etilena este amestecată cu aerul într-o proporție de volume de 1 :10 și trecută la presiunea normală și la temperaturi variind între 270 și 290°C peste oxid de argint pe suport de oxid de aluminiu drept catalizator, timpul de contact fiind aproximativ o secundă. *Randamentul* în oxid de etilenă este de 60—70%. Produsele de reacție sînt trecute sub presiune, într-un scruber unde oxidul de etilenă este absorbit și hidratat la etilenglicol cu un randament de circa 70%.

Consumurile specifice pentru o tonă de etilenglicol sînt următoarele :

Etilenă	820 kg ;
Aer	7 150 m^3 ;
Dicloretan	16,4 kg ;
Argint (catalizator)	0,45 kg.

c) Din formaldehidă și oxid de carbon. Un amestec de vapori de formaldehidă și apă în părți egale, așa cum rezultă de la oxidarea catalitică a metanolului sînt trecute într-un scruber unde se dizolvă într-o soluție conținînd 2 moli acid glicolic, un mol apă și aproximativ 0,02 moli acid sulfuric. De aici, amestecul rezultat este trecut la 200°C și 700 at, într-un reactor cu un exces de oxid de carbon, rezultînd un amestec de trei părți acid glicolic, o parte apă și 0,02 părți acid sulfuric, din care, prin distilare la 80—100 mm, se separă acidul glicolic.

Randamentul în acid glicolic este de 90—95% față de cantitatea de formaldehidă folosită. Acidul glicolic rezultat este esterificat și apoi hidrogenat la aproximativ 200°C și 30 at, formîndu-se etilenglicol, cu un randament de 90—95%. *Randamentul* final în etilenglicol față de cantitatea de formaldehidă folosită este de circa 75%.

Consumurile specifice pentru o tonă de etilenglicol sînt următoarele :

Formaldehidă	590 kg ;
Oxid de carbon	570 kg ;
Hidrogen	68 kg ;
Acid sulfuric	41 kg.

Utilizări : aproximativ 65% din producția de glicol este folosită ca agent anticongelant, restul de 35% fiind folosit în industria chimică și în alte scopuri, cum ar fi fabricarea de fibre sintetice prin esterificarea cu acidul tereftalic sau la fabricarea glioxalului etc.

În ceea ce privește alegerea procedeului celui mai economic, aceasta depinde de întreaga balanță de intermediari alifatici livrați de industria petrochimică și variază de la o țară la alta. Din punct de vedere tehnologic, fabricarea etilenglicolului din etilenă, pe calea etilenoxid direct (procedeul *b*) apare mai simplă decît procedeul inițial (*a*). Din punct de vedere economic însă, investițiile necesare obținerii etilenclorhidrinei prin procedeul (*b*) sînt mai mari decît cele necesare procedeului (*a*), așa încît în funcție de condițiile specifice fiecărei țări și de structura industriei petrochimice respective, un procedeu sau altul poate apare mai avantajos, motiv pentru care se construiesc mereu noi unități cu capacități de producție variind între 5 000 și 25 000 t/an, folosind, după caz, toate trei procedeele enunțate.

L/EX-3

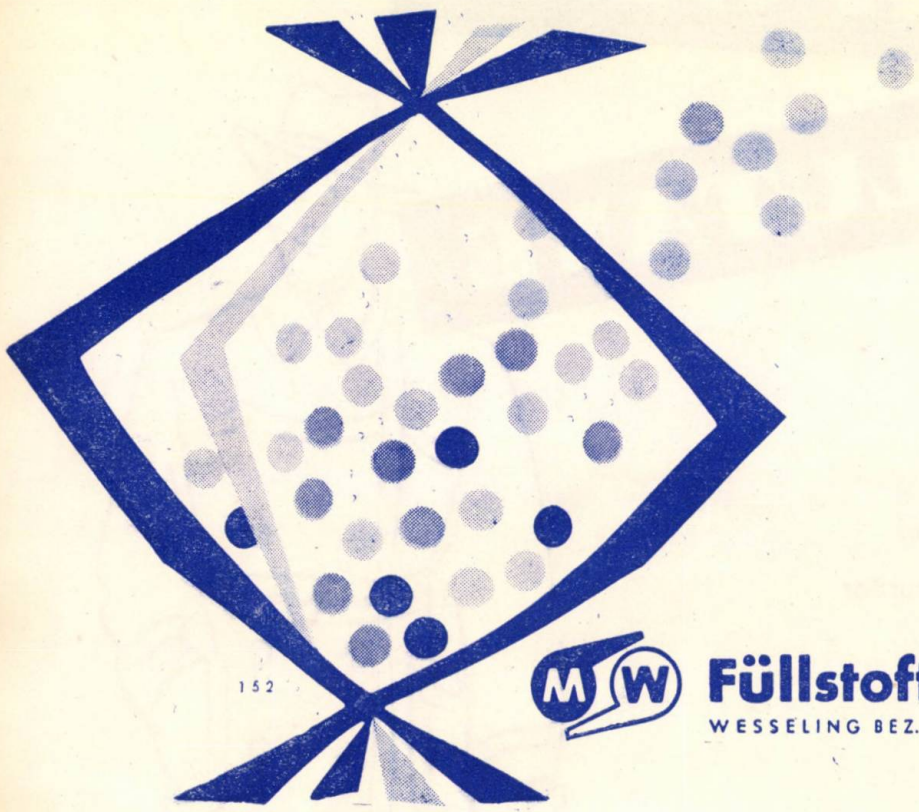
Pentru pielari

ECORSOL
ALIPOLE
PELLUTANE

Livrăm produse
de calitate superioară
pentru industria pielăriei
și pentru finisarea blănurilor

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

KÖNYVTÁR-ORSZ

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare, lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj 1, telefon 13.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R.—Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon. 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central A.S.I.T. 070136 DOC B.R.P.R. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

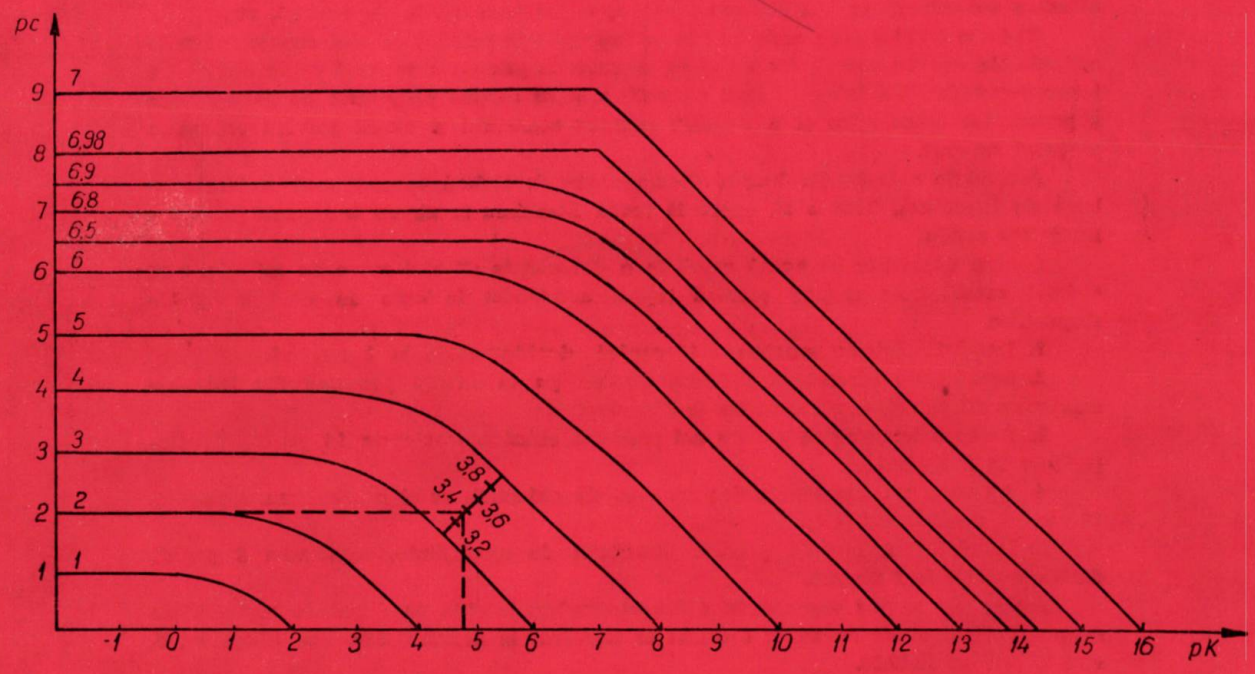
Nomogramă
pentru aflarea *p*H-lui în soluția unui acid

Ioan Zsakó

Pe axa ordonatelor este reprezentată mărimea $pc = -\log c$, unde c înseamnă concentrația acidului, exprimată în moli/litri, iar pe axa absciselor, exponentul de disociere a acidului $pK = -\log K$, unde K înseamnă constanta de disociere a acidului. Curbele din figură, numite în cele ce urmează izo-*p*H-uri, se referă la sisteme în care valoarea *p*H-ului este cea indicată de cifra trecută deasupra curbei respective.

Cunoscînd constanta de disociere a acidului și concentrația soluției, se caută punctul corespunzător acestei soluții în sistemul de coordonate din figură. Valoarea *p*H-ului se află pe baza izo-*p*H-urilor, prin interpolare. Interpolarea se face liniar, în direcție perpendiculară pe izo-*p*H-urile cele mai apropiate (dacă *p*H-ul este mai mare de 6,5 interpolarea nu se mai poate face liniar).

Valorile obținute cu ajutorul acestei nomograme se referă la soluții apoase ideale, la temperatură obișnuită, cînd produsul ionic al apei poate fi considerat drept egal cu 10^{-14}. Valorile vor fi exacte numai în soluții care conțin exclusiv acidul considerat și cînd concentrația este suficient de mică pentru ca coeficienții de activitate să fie apropiați



de 1. Valori aproximative pot fi obținute și în cazuri mai complicate, chiar și în cazul acizilor polibazici, sau în unele amestecuri de acizi, luînd în considerare prima constantă de disociere a acidului polibazic, respectiv concentrația și prima constantă de disociere a acidului celui mai tare.

Curbele au fost construite pe baza unor calcule teoretice, luîndu-se în considerare disocierea acidului, cum și disocierea apei, unde era cazul.

Se dă mai jos un exemplu pentru ca să se înțeleagă mai ușor folosirea nomogramei :

Vrem să aflăm *p*H-ul unei soluții 0,01 molare de acid acetic. Constanta de disociere a acidului acetic fiind $K = 1{,}86.10^{-5}$, exponentul de disociere este $pK = 4{,}73$. În cazul unei soluții 0,01 molare, $pc = 2$. Căutăm în nomogramă punctul corespunzător valorilor $pK = 4{,}73$ și $pc = 2$. Prin acest punct se trage o dreaptă perpendiculară pe izo-*p*H-urile 3 și 4. Segmentul dintre aceste izo-*p*H-uri se împarte în porțiuni egale și se constată că punctului nostru îi corespunde aproximativ valoarea de $p\text{H} = 3{,}36$.

C. 2204 — Intreprinderea Poligrafică nr. 3 — R.P.R.

Lei 5

E 1446

REFERALVA

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL DE CERCETĂRI
CHIMICO-FARMACEUTICE
I.C.C.F.

Institut. de Documentare Tehnic
BUCUREŞTI
ОБМЕН - C
ЧУМЕ - WY
TAUSCH - CMEH

Sesiunea
de
Comunicări ştiinţifice

IANUARIE
1959

2

FEBRUARIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

S U M A R

***, **Glorie constructorilor comunismului şi păcii** 65
***, **Şedinţa lărgită a Consiliului Central ASIT** 67
I. Manta, T. Berger şi E. Silaghi, **Contribuţii la sinteza unor cromone şi flavone, dilatatori coronarieni** 69
F. Cuiban, E. Istric, S. Morganu, F. Serbescu, S. Teodorescu, B. Beneş şi E. Klein, **Contribuţii la tehnologia vitaminei C** 71
F. Cuiban şi St. Cilianu, **Studii privind sinteza piridoxinei (vitamina B_6)** . . . 74
F. Cuiban şi St. Cilianu, **Etinilciclohexanolul şi derivaţii săi cu acţiune hipnotică** 76
M. Kircz, V. Voinescu şi E. Hendler, **Contribuţii la sinteza beta-alaninei** 78
N. Wassermann şi L. Cuiban, **Consideraţii asupra preparării 3-dimetilamino-propanolului** 79
N. Wassermann, M. Ionescu, L. Cuiban, T. Panaitescu, M. Gheorghiu şi C. Arhip, **Sinteze de medicamente din seria fenotiazinei** 81
R. Weitman şi N. Keim, **Contribuţie la sinteza bromurii de 1-*N*-butilscopolamoniu (scobutil, buscopan)** 85
I. Vasilescu, M. Sternberg, Al. Iscovici şi S. Jurubiţă, **Oxidarea fermentativă a sorbitei la sorboză** 87
I. Vasilescu şi M. Vociu, **Producerea gluconatului de calciu prin oxidarea biochimică a glucozei** 89
Gh. Botez, S. Niţescu, Gr. Teodorovici, M. Cruceanu şi M. Dogaru, **Încercări de biosinteză a unor noi peniciline folosind ca precursori acizii sulfamido-fenoxiacetici şi amidele lor.** 92
T. Gheorghiu, Al. Krupenschi şi M. Dogaru, **Contribuţii la selecţia producătorilor de antibiotice** 95
S. Niţescu, T. Gheorghiu, Al. Krupenschi şi M. Dogaru, **Rodanura de benzil, agent stimulator în biosinteza tetraciclinelor** 97
T. Gheorghiu, **Prezentarea unui microfermentator tubular** 99
Gr. Teodorovici şi S. Zingher, **Consideraţii în legătură cu biosinteza penicilinazei şi obţinerea serului antipenicilinazic** 101
W. Unterman şi R. Toma, **Contribuţii în problema obţinerii unui produs intermediar cu randament ridicat, în procesul de extracţie a clortetraciclinei** 103
R. Simionovici şi G. Mihalca, **Dozarea formosulfatiazolului din granule, în amestec cu cărbune medicinal** 104
R. Simionovici, J. Răianu şi V. Cuculescu, **O nouă metodă volumetrică de dozare a adipatului de piperazină** 105
R. Simionovici şi I. Conu, **Dozarea sulfamidelor cu acţiune hipoglicemiantă** 107
M. Sterescu, M. Keim şi M. Dobrovici, **Identificarea şi dozarea papaverinei din ovaciman drajeuri şi spasmoverin comprimate prin cromotografie pe hîrtie** 108
M. Sterescu, S. Arizan şi M. Popa, **Dozarea polarografică a cobaltului, vitaminei B_2 şi vitaminei C în amestec din comprimate şi fiole** 109
E. Ramonţian, A. Gross şi I. Schwartz, **Studiul polarografic şi determinarea cantitativă a noradrenalonei, adrenalonei şi aludronei** 111
N. Popovici şi A. Grigoriu, **Studiu asupra calităţii recipienţilor de sticlă produşi în R.P.R.** 115
CRONICĂ 118
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 119
DOCUMENTARE 123
RECENZII 125
INDICI TEHNICO-ECONOMICI 127

KÖNYVTÁR·ORSZÁGOS·MAGYAR·1883

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

***, Слава строителям коммунизма и мира 65

***, Расширенное заседание Центрального Совета АСИТ . 67

И. Манта, Т. Бергер, и Е. Силаги, К вопросу синтеза ряда хромонов и флавонов, расширяющих венечные артерии сердца. 69

Ф. Куйбан, Е. Истрик, С. Моргану, Ф. Шербеску, С. Теодореску и Б. Бенеш, и Е. Клейн К вопросу технологии витамина С. 71

Ф. Куйбан и Ш. Чиляну, Исследование синтеза пиридоксина (витамина B_6). 74

Ф. Куйбан и Ш. Чиляну, Этинилциклогексанол и его производные, обладающие гипнотическим действием. 76

М. Кирч, В. Войнеску, и Е. Гендлер, К вопросу синтеза бета-аланина 78

Н. Васерманн и Л. Куйбан, К вопросу производства 3-диметил-аминопропанола. 79

Н. Вассерманн, М. Ионеску, Л. Куйбан, Т. Панаитеску, Н. Георгиу и К. Архип, Синтез лекерственных средств из ряда фенотиазина 81

Р. Вайсман и Н. Кейм, К вопросу синтеза бромида I-бутилско поламмония (скобутила, бускопана). . . . 85

И. Василеску, М. Штернберг, А. Исковиц и С. Журубица, Окисление сорбита до сорбозы посредством брожения 87

И. Василеску и М. Вочу, Производство глюконата кальция биохимическим окислением глюкозы . . . 89

Г. Ботез, С. Ницеску, Г. Теодорович, М. Кручану и М. Догару, Исследования биосинтеза ряда новых видов пенициллина, с использованием сульфонамидо-феноксиуксусных кислот и их амидов. . . 92

Т. Георгиу, А. Крупенский и М. Догару, К вопросу подбора производителей антибиотиков. . . . 95

С. Ницеску, Т. Георкиу, А. Крупенский и М. Догару, Роданид бензила-стимулирующий агент биосинтеза тетрациклинов. 97

Т. Георгиу, Описание трубчатого микроферментатора 99

Гр. Теодорович и С. Зингер, К вопросу биосинтеза пенициллиназы и получения антипенициллиназовой сыворотки. 101

В. Унтерман и Р. Тома, К вопросу получения промежуточного высокопроизводительного продукта в процессе экстракции ауреоциклина. 103

Р. Симионович и Г. Михалка, Определение формосульфатиазола в гранулях, в смеси с древесным углем. 104

Р. Симионович, Ж. Рэйяну и В. Кукулеску, Новый волюметрический метод определения адипата пиперазина. 105

Р. Симионович и И. Кону, Определение сульфонамидов обладающих гипоглицемирующим действием . . 107

М. Стереску, М. Кейм и М. Добрович, Выявление и определение папаверина в драже оваклимана и таблетках спасмоверина хромоточрофиыйнабумаге 108

М. Стереску, С. Аризан и М. Попа, Полярографическое определение кобальта. витамина B_2 и витамина С в смеси содержащеися в таблетках и ампулах 109

Е. Рамонциан, А. Гросс и И. Шварц, Полярографическое исследование и количественное определение норадреналона, адреналона и алудрона. . . . 111

Н. Попович и А. Григориу, Качественое исследование производимых в РНР стеклянных сосудов . . 115

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

***, Ehre den Erbauern des Kommunismus und des Friedens 65

***. Erweiterte Sitzung des Zentralrates ASIT . . 67

I. Manta, T. Berger und E. Silaghi, Beiträge zur Synthese einiger Chromone und Flavone mit Koronarialweiterungseffekt 69

F. Cuiban, E. Istric, S. Morganu, F. Serbescu, S. Teodorescu, B. Benes und E. Klein, Beiträge zur Technologie des Vitamins C. 71

F. Cuiban und St. Cilianu, Studium der Synthese von Pyridoxin (Vitamin B_6) 74

F. Cuiban und St. Cilianu, Aethynilcyclohexanol und seine Derivate mit hypnotischer Wirkung 76

M. Kircz, V. Voinescu un E. Hendler, Beiträge zur Synthese von β-Alanin 78

N. Wassermann und L. Cuiban, Bemerkungen über die Herstellung von 3-Dimethylaminopropanol 79

N. Wassermann, M. Ionescu L. Cuiban, T. Panaitescu, M. Gheorghiu und C. Arhip, Synthese von Arzneimittel aus der Phenothiasinreihe 81

R. Weitman und N. Keim, Beitrag zur Synthese von 1-*N*-Butyl-scopolamoniumbromid (Scobutyl, Buskopan) 85

I. Vasilescu, M. Sternberg, Al. Iscovici und S. Jurubiţă, Gärungsoxidation von Sorbit zu Sorbose 87

I. Vasilescu und M. Vociu, Herstellung von Calciumgluconat durch biochemische Oxidation von Glucose 89

Gh. Botez, S. Niţescu, Gr. Teodorovici, M. Cruceanu und M. Dogaru: Versuche zur Biosynthese einiger neuer Penicillintypen von Sulfonamidphenoxyessigsäuren und deren Amiden als Präkursoren 92

T. Gheorghiu, Al. Krupenschi und M. Dogaru, Beiträge zur Auswahl von Antibiotikaerzeuger 95

S. Niţescu, T. Gheorghiu, Al. Krupenschi und M. Dogaru, Benzylrhodanid — ein Stimulierungsagent in der Biosynthese der Tetracycline 97

T. Gheorghiu, Beschreibung einer Röhrenmikrogärungseinrichtung 99

Gr. Teodorovici und S. Zingher, Bemerkungen über die Biosynthese der Penicillinase und Herstellung von Antipenicillinase-Serum 101

W. Unterman und R. Toma, Beiträge zur Herstellung eines Zwischenproduktes mit erhöhter Ausbeute im Extraktionsprozess von Aureocyclin 103

R. Simionovici und G. Mihalca, Bestimmung des Formosulphathiasols in Körnchen im Gemisch mit Medizinalkohle 104

R. Simionovici, J. Raianu und V. Cuculescu, Eine neue Bestimmungsmethode für Piperazinadipat 105

R. Simionovici und I. Conu, Bestimmung von Sulfonamiden mit hypoglycemischer Wirkung 107

M. Sterescu, M. Keim und M. Dobrovici, Nachweis und Bestimmung von Papaverin in Ovocliman-Dragées und Spasmoverin-Tabletten mit Hilfe von Papierchromatographie 108

M. Sterescu, S. Arizan und M. Popa, Polarographische Bestimmung eines Gemisches von Kobalt, Vitamin B_2 und C in Tabletten und Ampullen 109

E. Ramonţian, A. Gross und I. Schwarz, Polarographische Untersuchung und quantitative Bestimmung von Noradrenalon, Adrenalon und Aludron 111

N. Popovici und A. Grigoriu, Untersuchung der Qualität von Glassgefässen, die in der R.V.R. hergestellt werden. 115

SOMMAIRE

***, Gloire aux constructeurs du communisme et de la paix 65

***, Séance élargie du Conseil Central ASIT . . . 67

I. Manta, T. Berger et E. Silaghi, Contributions à la synthèse de quelques chromones et flavones, dilateurs coronariens 69

F. Cuiban, E. Istric, S. Morganu, F. Serbescu, S. Teodorescu, B. Beneş şi E. Klein Téchnologie de la vitamine C. . . . 71

F. Cuiban et St. Cilianu, Etudes sur la synthèse de la pyridoxine (vitamine B_6) 74

F. Cuiban et St. Cilianu, L'éthynilcyclohexanol et ses dérivés à l'action hypnotique 76

M. Kircz, V. Voinescu et E. Hendler, Contributions à la synthèse de la β-alanine . . . 78

N. Wassermann et L. Cuiban, Considérations sur l'obtention du 3-dimethyl-aminopropanol 79

N. Wassermann M. Ionescu, L. Cuiban, T. Panaitescu, M. Gheorghiu et C. Arhip„ Synthèse des médicaments dans la série de la phénothiasine 81

R. Weitman et N. Keim, Contribution à la synthèse du bromure de 1-*N*-butyl-scopolammonium (scobutyl, buscopan) 85

I. Vasilescu, M. Sternberg, Al. Iscovici et S. Jurubiţă, Oxidation fermentative de la sorbite à la sorbose 87

I. Vasilescu et M. Vociu, L'obtention du gluconate de calcium par oxidation biochimique de la glucose 89

Gh. Botez, S. Niţescu, Gr. Teodorovici, M. Cruceanu et M. Dogaru, Essays de biosynthèse des nouveaux types de pénicillines, utilisant comme précurseurs les acides sulphamidophénoxyacétiques et leurs amides. 92

T. Gheorghiu, Al. Krupenschi et M. Dogaru, Contributions à la sélection des producteurs d'antibiotiques 95

S. Niţescu, T. Gheorghiu, Al. Krupenschi et M. Dogaru, Le rodanure de benzyl — agent stimulateur dans la biosynthèse des tetracyclines 97

T. Gheorghiu, Présentation d'un microfermentateur tubulaire 99

Gr. Teodorovici et S. Zingher, Considérations sur la biosynthèse de la pénicillinase et l'obtention du sérum antipénicillinasique 101

W. Unterman et R. Toma, Contributions à l'obtention d'un produit intermédiaire au rendement élevé dans le procès d'extraction de l'auréocycline. 103

R. Simionovici et S. Mihalca, Le dosage du formosulfathiazol en granules dans un mélange avec du charbon médicinal 104

R. Simionovici, J. Raianu et V. Cuculescu, Une nouvelle méthode volumétrique de dosage pour l'adipate de pipérazine. 105

R. Simionovici et I. Conu, Le dosage des sulfamides à l'action hypoglycémante 107

M. Sterescu, M. Keim et M. Dobrovici. Identification et dosage de la papavérine dans les dragées d'ovocliman et les comprimés de spasmoverine par chromatographie sur papier 108

M. Sterescu, S. Arizan et M. Popa, Dosage polarographique d'un mélange de cobalt, vitamine B_2 et C en comprimés et en fioles. . . . 109

E. Ramonţian, A. Gross et I. Schwartz, Etude polarographique et dosage quantitatif de la noradrénalone, de l'adrénalone et de l'aludrone 111

N. Popovici et A. Grigoriu. Létude de la qualité des récipients en verre, produits dans la R.P.R. 115

CONTENTS

***, Honour to the constructors of communism and peace 65

***, Extended session of the Central Commitee of the ASIT 67

I. Manta, T. Berger and E. Silaghi, Contributions to the synthesis of some chromones and flavones, coronarian dilators 69

F. Cuiban, E. Istric, S. Morganu, F. Serbescu, S. Teodorescu, B. Beneş and E. Klein, Contributions to the technology of vitamine C 71

F. Cuiban and St. Cilianu, Studies on the synthesis of pyridoxine (vitamine B_6). 74

F. Cuiban and St. Cilianu, Ethinylcyclohexanol and its derivates with hypnotic action . . . 76

M. Kircz, V. Voinescu and E. Hendler, Contributions to the synthesis of β-alanine . . 78

N. Wassermann and L. Cuiban, Considerations on the obtention of 3-dimethyl-aminopropanol 79

N. Wassermann, M. Ionescu, L. Cuiban, T. Panaitescu, M. Gheorghiu and C. Arhip, Synthesis of drugs in the phenothiasine seria. 81

R. Weitman and N. Keim, Contributions to the synthesis of 1-*N*-butylscopolammonium bromide (scobutyl, buscopan) 85

I. Vasilescu, M. Sternberg, Al. Iscovici and S. Jurubiţă, Fermentative oxidation of sorbite to sorbose 87

I. Vasilescu and M. Vociu, Obtention of calcium gluconate by biochemical oxidation of glucose 89

Gh. Botez, S. Niţescu, Gr. Teodorovici, M. Cruceanu and M. Dogaru: Tests of biosynthetic obtention of some new penicillines by using their amides like precursors 92

T. Gheorghiu, Al. Krupenschi and M. Dogaru, Contributions to the selection of antibiotics producers 95

S. Niţescu, T. Gheorghiu, Al. Krupenschi and M. Dogaru, Benzyl rhodanide — a stimulating agent in the tetracyclines biosynthesis 97

T. Gheorghiu, Presentation of a tubular microfermentator 99

Gr. Teodorovici and S. Zingher, Considerations on the biosynthesis of penicilinase and obtention of the antipenicillinasic serum 101

W. Unterman and R. Toma, Contributions to an intermediate product with high yields in the extraction process of aureocycline. 103

R. Simionovici and S. Mihalca, Determination of formosulphathiazol in granules from mixtures with medicinal coal. 104

R. Simionovici, J. Răianu and V. Cuculescu, A new volumetric determination method of piperazine adipate 105

R. Simionovici and I. Conu, Determination of sulphonamides with hypoglicemic action. . . 107

M. Sterescu, M. Keim and M. Dobrovici, Identification and determination of papaverine from ovocliman plums and spasmoverine tablets by paper cromatography 108

M. Sterescu. S. Arizan and M. Popa, Polarographic determination of mixed cobalt, vitamine B_2 and C in tablets and phials 109

E. Ramonţian, A. Gross and I. Schwartz, Polarographic study and quantitative determination of noradrenalone, adrenalone and aludrone 111

N. Popovici and A. Grigoriu, Study on the quality of glass recipients produced in the R.P.R. 115

СОДЕРЖАНИЕ

И. Манта, Т. Бергер и Е. Силаги: **К вопросу синтеза ряда хромонов и флавонов, расширяющих венечные артерии сердца.**

В целях постановки фармакодинамического исследования, синтетизированы следующие хромоны и флавоны:

метил-3-хромон (I), метил-3-флавон (III), метокси-7-флавон (V) и этиловый флавон-7-этоксиацетат (IV), частично по указанным в в литературе методам, но с рядом изменений, а частично по методам, не описанным в литературе, а также:

диметил-2, 3-хромон (II), бензил-окси-7-флавон (VI) и диэтиламиноэтокси-7-флавон, неописанные в литературе.

Д.К. 547.814.5 :615.71

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Ф. Куйбан, Е. Истрик, С. Моргану, Ф. Шербеску, С. Теодореску и Б. Бенеш: **К вопросу технологии витамина С.**

Рассматривается технология производства витмина С. Отделение диацетон-сорбоза экстрагированием растворителями из водного раствора обеспечивает высокое качество продукта и способствует рекуперации и повторному ацетонированию моноацетонсорбоза, повышая выход по ацетонированию до 85 %. Превращение диацетон-2-кето-I-гулоновой кислоты в аскорбиновую может быть проведено в дихлоэтане, в таких же условиях как и в хлороформе. Разложение продукта предупреждается рекристаллизацией технической аскорбиновой кислоты из 1 % водного раствора двуокиси серы.

Д.К. 547.475.2

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Ф. Куйбан и Ш. Чиляну: **Исследование синтеза пиридоксина (витамина B_6)**

Излагаются современные методы синтеза, опубликованные в литературе и описывается синтез витамина B_6, основанный на конденсации бетадикетонов с циан-ацетамидом. Уточняются условия получения промежуточных продуктов данного синтеза и приводятся усовершенствования, внедренные в производство 3-циан-4-метоксиметил-6-метил-2-пиридона и 2-хлор-3-циан-4-метоксиметил-5-нитро-6-метил-пиридина.

Д.К. 547.823

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Ф. Куйбан и Ш. Чиляну: **Этинилциклогексанол и его производные, обладающие гипнотическим действием.**

Авторы дают критический обзор способов производства и очистки этинилциклогексанола. Бромэтинилциклогексанол получается бромированием смесью гипохлорита и бромистого натрия. Далее указывается способ производства этинилциклогексилкарбамата по оригинальной схеме.

Д.К. 547.593 :547.495

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

М. Кирч, В. Войнеску и Е. Гендлер: **К вопросу синтеза β-аланина.**

Описывается метод синтеза акриламида гидролизом акрилонитрила и его выделением в бутаноловом растворе, причем получается весьма чистый продукт, годный для поликонденсации с удовлетворительным выходом. Метод применим в непрерывных процессах.

При поликонденсации в качестве катализаторов можно применять метилат натрия, четвертичные основы или NaOH.

Образующийся полиамид дает при гидролизе бета-аланин достаточной чистоты и с удовлетворительным выходом.

Д.К. 547.466.3

Revista de Chimie X, (1959) nr 2 (februarie)

Н. Вассерманн и Л. Куйбан: **К вопросу производства 3-диметиламинопропанола.**

Обсуждается гипотеза механизма реакции конденсации между алиловым спиртом и диметиламином в присутствии гидрата натрия с учетом побочных реакций, ведущих к образованию водорода, акролеина и диметилалиламина.

Д.К. 547.435

Revista de Chimie X, (1959) nr 2 (februarie)

Н. Вассерманн, М. Ионеску, Л. Куйбан, Т. Панаитеску, Н. Георгиу и К. Архип: **Синтез лекарственных средств из ряда фенотиазина.**

Излагается синтез лекарственных средств из ряда фенотиазина применительно к производству на полупромышленной установке, в том числе:

Замещенные фенотиазинов диалкиламиноациловыми радикалами (Ацилантин); замещенные диалкиламиноаллиловыми радикалами (Алерган) и замещенные Cl или диалкиламиноалкиловыми радикалами (Хлорделазин).

Обсуждаются условия реакции и описывается синтез этих лекарственных средств, а также основных промежуточных продуктов.

Д.К. 547.869

Revista de Chimie, X, (1959) nr. 2 (februarie)

Р. Вайтман и Н. Кейм: **К вопросу синтеза бромида I-N-бутилскополаммония (скобутила, бускопана).**

Разработан метод производства скобутила (бромида I-N-бутилскополаммония), допускающий получение продукта соответствующей чистоты. Избыток скополамина заменен бромистым бутилом, одновременно являющимся реакционной средой. Полученный выход превышает имеющиеся литературные данные.

Для аналитического контроля вещества разработан хроматографический метод на бумаге, применяющий для элюирования хлороформ, а в качестве проявителя — реагент Драгендорфа.

Д.К. 547.416

Revista de Chimie X (1959) nr. 2 (februarie)

И. Василеску, М. Штерберг, А. Искович и С. Журубица: **Окисление сорбита до сорбоза посредством брожения.**

Разработана техника выделения и поддержания в активном состоянии микроорганизмов, окисляющих сорбит до сорбоза.

В лабораторных условиях исследованы факторы, состав культурных сред, количество и возраст посева. 5% посев в возрасте 24—48 часов обеспечивает оптимальный выход и наилучшую продолжительность брожения. Работы проведены в металлических ферментаторах в полупромышленном масштабе.

Д.К. 547.427.4 : 577.158.547.457.3

Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie)

И. Василеску и М. Вочу: **Производство глюконата кальция биохимическим окислением глюкозы.**

Проведено приспособление Aspergillus niger в целях производства глюконата кальция окислением глюкозы. Для развития и размножения в качестве культурной среды использовался обработанный агар-агаром солодовый сок. Установлено, что брожение протекает с удовлетворительными выходами и скоростью окисления при температуре в пределах 30—40°C Средние выходы по окислению составляли 94% Общая средня продолжительность брожения — 34 часа, в том числе 18—20 часов составляют фазу проращивания и 14—16 часов собственно фазу окисления.

Д.К. 661:733.43

Revista de Chimie X (1959) nr. 2 (februarie)

Г. Ботез, С. Ницеску, Г. Теодорович, М. Кручану и М. Догару: **Биосинтез ряда новых видов пенициллина использованием сульфонамидофеноксиуксусных кислот и их амидов.**

Авторы провели исследование биосинтеза нового вида пенициллина, использовав с этой целью 4-сульфонамидо-феноксиуксусную и сульфонамидокрезоксиуксусную кислоты и их амиды.

Проведенные опыты по хроматографическому определению указывают на наличие новых пенициллинов, отличающихся от уже известных в настоящее время видов.

Антибактериальный потенциал и область действия новых пенициллинов превосходят соответствующие показатели пенициллинов V и G.

Д.К. 615.779.932

Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie)

Т. Георгиу, А. Крупенский и М. Догару: **К вопросу подбора производителей антибиотиков.**

Предприняты исследования по селекции производителей антибиотиков под влиянием ряда физических и химических факторов.

Работы проведены с Penicillium chrysogenum „H. N" 369 и S. aureofaciens L. S. III. Использовались следующие факторы, вызывающие мутацию: ультрафиолетовые лучи, чередующиеся с повторной фотореактивацией в массивных дозах, пенициллин, фенилацетамид, азотная и фосфорная кислота для Penicillium а для S. aureofaciens вместо пенициллина и фенилацетамида использовались ауреомицин и роданистый бензил.

Д.К. 615·779.932/3

Revista de Chimie X (1959) nr. 2 (februarie)

С. Ницеску, П. Георгиу, А. Крупенский и М. Догару: **Роданид бензила — стимулирующий фактор биосинтеза тетрациклинов.**

Отмечаются стимулирующее действие роданида бензила на производство хлортетрациклина и отсутствие влияния этого вещества на окситетрациклин.

Описываются опыты, в которых роданид бензила играет роль регулирующего вещества в случаях аномального процесса брожения.

Д.К. 547.491.4 :615.779.933

Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie)

Т. Георгиу: **Описание трубчатого микроферментатора.**

Описанный микроферментатор отличается удлиненной формой, емкостью в 600—700 см³ и способствует удовлетворительной передаче кислорода из атмосферы в среду. Работа аппарата основана на взбалтывании жидкости посредством воздушных пузырков. Аппарат дает высокий выход при различных видах брожения и наблюдение за ферментативными процессами.

Микроферментатор применялся для брожения различных антибиотиков, в микологической лаборатории и на полупромышленной установке.

Д.К. 542.2:577.151:615.779.93

Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie

Г. Теодорович и С. Зингер: **К вопросу биосинтеза пенициллиназы и получения антипенициллиназовой сыворотки.**

Испытан ряд культурных сред, способствующих биосинтезу пенициллиназы B. subtilis London. Наилучшие результаты в стационарных культурах были получены в следующих средах: мацерация-инфузия мяса + мясной гидролизат в кислой среде, к которой добавлялся гидролизат казеина и глюкозы, а также в синтетической среде, предложенной С. Барановым.

Высокие показатели титра были получены также и на среде с кукурузным экстрактом, применяемым при брожении.

Д.К. 615.779.932:615.363

Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie)

В. Унтерман и Р. Тома: **К вопросу получения промежуточного высокопроизводительного продукта в процессе экстракции ауреоциклина.**

Авторы исследовали получение ряда комплексов: Ca-Mg-Ba-ауреомицин; Ca-Ba-ауреомицин и Ca-Mg-ауреомицин. Полученные комплексы отличаются более высокой эффективностью на миллиграмм против кальциевого комплекса, обычно применяемого в процессе извлечения ауреомицина из культурной жидкости, а также более значительным выходом.

Д.К. 615.779.933

Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie)

Р. Симионович и Г. Михалка: **Определение формосульфотиазола в гранулах, в смеси с животным углем.**

Разработан и испытан метод титрования формосульфотиазола в безводных растворителях.

Количество гранулированного порошка извлекается несколько раз подряд, небольшими порциями диметилформамида, затем, после фильтрования экстрагирующих жидкостей титруется 0,1N метокисью натрия в присутствии 0,1 % тимолового синего в безводном метаноле.

Описанный метод характеризуется быстрым выполнением, причем получаемые результаты находятся в пределах допускаемых погрешностей.

Д.К. 547.269.352 :547.541.521 :545.21

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Р. Симионович, И. Рэйяну и В. Кукулеску: **Новый волюметрический метод определения адипата пиперазина.**

Описывается новый метод титрования адипата пиперазина, основанный на блокировании формалином аминовых функций и на титровании адипиновой кислоты гидратом натрия.

Водный раствор вещества титруется 0,1N гидратом натрия при наличии комплексного индикатора и сравнивается с стендартным индикаторным раствором.

Д.К. 547.861.3 :545.21

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Р. Симионович и Н. Кону: **Определение сульфонамидов, обладающих гипоглицемирующим действием.**

Излагаются два метода определения сульфонамидов гипоглицемирующего действия: N метилбензолсульфонил)-N′, бутилмочевина и N-(метилбензолсульфонил)-N′, циклогексилмочевина.

Посредством алкалиметрического метода определяется кислотность вещества титрованием раствора в ацетоне 0,1N гидратом натрия, с использованием крезолового красного в качестве индикатора.

Новый метод основан на расщеплении амина нагреванием при 120—130° в этиленгликоле, при наличии соляной килоты. Выделенный бутиламин, соответственно циклогексиламин увлекается разгонкой в известный 0,1N раствор соляной кислоты, а избыток кислоты титруется 0,1N гидратом натрия.

Д.К. 547.269.352 :547.495.2 :545.21

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

М. Стереску, С. Аризан и М. Попа: **Полярографическое определение кобальта, витамина B_2 и витамина С в смеси содержащейся в таблеах и ампулах.**

Разработан полярографический метод определения кобальта и витамина В в виде таблеток и ампул. Для определения кобальта применялось электровосстановление комплексного гекса-аминокобальтного иона, после предварительного окисления перборатом натрия в аммиакальной среде. Витамин B_2 определялся используя в качестве основного раствора водный 10 %-ый раствор салицилата натрия, а определение витамина С проводилось непосредственно из ампулы, после соответствующего разбавления в буферном растворе ацетато-уксусной кислоты при pH 4,6, с использованием электровосстановительной ступени. Погрешности методов не превышают ± 2 %.

Д.К. 546.73 :577.16 :545.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

М. Стереску, М. Зейн и М. Добрович: **Выявление и определение папаверина в драже оваклимана и в таблетках спасмоверина хроматографией на бумаге.**

Разработаны хроматографические методы определения на бумаге папаверина в драже оваклимана и в таблетках спазмоверина.

Применяется ваттманская бумага № 1 или № 2. Для элюирования ипользовалась смесь из изопропилового спирта, воды и 25 %-го аммиака (15:85:1.0 по объему).

Д.К. 546.73 :577.16 :545.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Е. Рамонциан, А. Гросс и И. Шварц: **Полярографическое исследование и количественное определение норадреналона, адреналона и алудрона.**

Исследовано поведение и полярографическое определение норадреналона, адреналона и алудрона в различных щёлачный растворах и при различных значениях pH.

Отмечено, что это вещества дают по две полярографические ступени, пропорциональные концентрации вещества и, следовательно их можно применить для полярографического определения этих кетонов в смеси с соответствующими спиртами.

Описываются условия работы.

Д.К. 547.567.6 :615.361.45 :545.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Н. Попович и А. Григориу: **Качественное исследование производимых в Румынии стеклянных сосудов.**

Исследована химическая стойкость стекла в ампулах отечественного производства, подвергнутых действию воды, кислот и щелочей.

Агрессивная среда: дважды дистиллированная вода, N/2000 серная кислота и N/2000 гидрат натрия. Индикатор — метиловый красный.

Испытанные ампулы обладают значительной устойчивостью на действие воды и кислотного раствора и гораздо меньшей — на действие щелочного раствора.

Д.К. 615.494.8 ;620.193.4

Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

SUMMARIES

I. Manta, T. Berger and E. Silaghi : **Contributions to the synthesis of some chromones and flavones, coronarian dilators.**

In view of a pharmacodynamic study, following chromones and flavones were synthesized : methyl-3-chromone, methyl-3-flavone, metoxy-7-flavone and flavone-7-ethyl-ethoxyacetate by methods partially described in the literature and partially original, as well as dimethyl 2,3-chromone, benzyl-oxy-7-flavone and diethylaminoethoxy-7-flavone by original methods.

C.C. 547.814.5:615.71
Revista de Chimie, X, (1959) nr. 2 (februarie)

F. Cuiban, E. Istric, S. Morgann, F. Serbescu, S. Teodorescu, B. Beneş and E. Klein : **Contributions to the technology of vitamine C.**

Technological aspects of the production of vitamine C are studied. The separation of diacetone-sorbose by solvent extraction from aqueous solutions yields a high quality product and facilitates the recovery and reacetonation of the diacetone-sorbose with higher yields (85%). The diacetone-2-ketone-1-gulonic acid may be transformed in ascorbic acid in dichlorethan in the same conditions as in chloroform. By recristalization of the ascorbic acid from aqueous solutions of 1% SO_2 the decomposition of the product can be eliminated.

D.C. 547.475.2
Revista de Chimie X, (1959) nr 2 (februarie)

F. Cuiban and St. Cilianu : **Studies on the synthesis of pyridoxine (vitamine B_6).**

The authors describe the modern processes, reviewed in the literature and the synthesis of vitamine B_6, based on the condensation of β-diketones with cyanacetamide. The authors are also specifying the conditions for the obtention of intermediate products in this synthesis and the improvements for the obtention of 3-cyan-4-metoxymethyl-6-methyl-2-pyridine and 2-chloro-3-cyan-4-metoxy-methyl-5-nitro-6-methyl-pyridone.

D.C. 547.823
Revista de Chimie X (1959) nr. 2 (februarie)

F. Cuiban and St. Cilianu: **Ethynylcyclohexanol and its derivates with hypnotic action.**

A critical study is given on processes for obtention and purifying of ethynyl cyclohexanol. Brom-ethynyl cyclohexanol was obtained by bromination with a mixture of sodium hypochlorite and sodium bromide. An original method of obtaining ethynylcyclohexyl carbamate is also indicated.

D.C. 547.593:547.495
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

M. Kircz, V. Voinescu and E. Hendler : **Contrbutions to the synthesis of β-alanine.**

A description is given for the method of synthesis of the acrylamide by the hydrolysis of acrylnitryle and separation in butanolic solutions, which gives, with good yields, a high purity product appropriated for polycondensation. The method may be operated continously.

The catalysts used for the polycondensation process are sodium methylate, quaternary bases or sodium hydroxide. By hydrolysis of the polyamide, high purity β-alanine is obtained with satisfactory yields.

D.C. 547.466.3
Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie)

N. Wassermann and L. Cuiban : **Considerations on the obtention of 3-dimethyl-aminopropanol-**

An hypothesis on the reaction mechanism of condensation between alylic alcohol and dimethylamine in the presence of sodum hydroxide is given, which considers also the secondary reactions, yielding hydrogen, acroleine and dimethyl-alylamine.

D.C. 547.435
Revista de Chimie X (1959) nr 2 (februarie)

N. Wassermann, M. Ionescu, L. Cuiban, T. Panaitescu, M. Gheorghiu and C. Arhip : **Synthesis of drugs in the phenothyasine seria.**

The authors present some synthesis of drugs in the phenothyasine seria, adapted to pilot plant production scale, i.e. : *1*) substitution of phenothyasine by dialkylaminoacyl radicals (Acylantin) ; *2*) substitution with dialkylaminoalkyl radicals (Alergan) and *3*) substitution with Cl or dialkylaminoalkyl radicals (Chlordelasin).

The reaction conditions are discussed and a description of the synthesis of these drugs and the intermediate products is given.

D.C. 547.869
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

R. Waitman and N. Keim : **Contributions to the synthesis of 1-*N*-buthyl-scopolammonium bromide (Scobutyl, Buscopan).**

The authors carried out the synthesis of Scobutyl (1-*N*-butyl-scopolammonium bromide), obtaining a product of satisfactory purity.

The excess of scopolamine was substituted by butyl bromide which gives simultaneously the reaction medium. The yield is higher than indicated by literature data.

For the analytical control of the product, a paper cromatographic method was established, using chloroform like eluant and the Dragendorff reagent as developer.

D.C. 547.416
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

I. Vasilescu, M. Sternberg, Al. Iscovici and S. Jurubiță: **Fermentative oxidation of sorbite to sorbose.**

The authors present the separation and activation technique of microorganisms, which oxidize sorbite to sorbose and studied on laboratory scale the factors, composition of the tillage medium, quantity and age of the inoculus. A 5% inoculus, aged of 24—48 hours gives the best yields and a minimal fermentation time.

Tests were carried out in a pilot plant.

D.C. 547.427.4:577.158:547.457.3
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

I. Vasilescu and M. Vociu: **Obtention of calcium gluconate by biochemical oxidation of glucose.**

A stalk of *Aspergillus niger* was adopted to produce calcium gluconate by the oxidation of sorbose. For the maintenance and sporulation of the stalk, the authors choosed as tillage medium agarised malt juice. They established that fermentation goes on with satisfactory yields and oxidation velocity at 30—40°C. The average yields were about 94%, the average fermentation time — about 34 hours (germination stage 18—20 hours and oxidation stage 14—16 hours).

D.C. 661.733.43
Revista de Chimie X. (1959) nr. 2 (februarie)

Gh. Botez, S. Nițescu, Gr. Teodorovici, M. Cruceanu and M. Dogaru: **Tests of biosynthetic obtention of some new penicillines by using sulphonamide-phenoxyacetic acids and their amides as precursors.**

The authors studied the biosynthesis of some new penicillines, using the 4-sulphonamide-phenoxyacetic and sulphonamidecrezoxyacetic acids and their amides as precursors. The chromatographic determinations indicated that new types of penicillines, differing from those known at the present time, were synthetised.

The antibacterian potential and efficiency spectrum of the new penicillines is higher than of the penicilline V and G.

D.C. 615.932
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

T. Gheorghiu, Al. Krupenschi and M. Dogaru: **Contributions to the selection of antibiotics producers.**

Tests were carried out upon the selection of antibiotics producers under the effect of physical and chemical agents, operating with *Penicillum chrysogenum* „H.N." 369 and *S. aureofacies L.S.* III and using as mutation factors U.V.-rays alternating with repeated photoreactivation in great dosis, penicilline, phenylacetamide, nitric and phosphoric acid for *Penicillum* and for *S. aureofacies*, penicilline and phenylacetamide were substituted by aureomycine and benzyl rhodauide.

D.C 615.779.932/3
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

S. Nițescu, T. Gheorghiu, Al. Krupenschi and M. Dogaru: **Benzyl rhodanide — a stimulating agent in the tetracycline biosynthesis.**

The authors present the stimulating effect of benzyl rhodanide on the chlortetracycline and tetracycline production and the absence of any effect in the case of oxytetracycline.

Experiences were carried out which showed the regulating action of this substance in the abnormal fermentations.

D.C 547.491.4:615.779.933
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

T. Gheorghiu: **Presentation of a tubular microfermentator.**

The tubular microfermentator, described in the article, is of oblong form with a capacity of 600—700 cm^3 and allows a satisfactory oxygen transport from the air to the medium. The liquor is mixed by air bulls.

The apparatus gives high yields at different fermentations and allows to follow the fermentative process. It was applied in the fermentation of some antibiotics on laboratory and pilot plant scale.

D.C. 542.2:577.151:615.779.93
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

Gr. Teodorovici and S. Zingher: **Considerations on the biosynthesis of penicillinase and obtention of the antipenicillinasic serum.**

The authors determined experimentally a number of tillage media, favorable to the biosynthesis of penicillinase *B-subtilis*. The best results in stationary tillage were obtained with maceration meat infusion and meat hydrolisate in acid solutions with caseine hydrolisate and glucose added and on the synthetic tillage proposed by S. Bardarov. High titres were realised also with maize extract, used fot the fermentation of *B. chrysogenum*.

D.C. 615.779.932:615.363
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

W. Unterman and R. Toma: **Contribution to the obtention of an intermediate product with high yields in the extraction process of aureocycline.**

The authors studied the obtention of Ca-Mg-Ba complexes with aureocycline, Ca-Ba-aureocycline and Ca-Mg-aureocycline. The milligram activity as well as the yields of the complexes are higher than of the calcium complex, used currently in the extraction process of aureocycline from the tillage liquor.

D.C. 615.669.933
Revista de Chimie X, 1(959) nr. 2 (februarie)

R. Simionovici and G. Mihalca: **Determination of formosulphathiasol in granules from mixtures with medicinal coal.**

The article presents a titration method for formosulphathiasol in nonaqueous solvents. An extract of the sample of powdered granules with dimethylformamide filtered off, titrated wirh sodium ethoxide 0,1*n* in the presence of thymol blue 0,1 % in anhidrous methanol .

The method is rapid an the results show an error limit admissible for pharmaceutical products.

D.C 547.269.352:547.541.521:545.21
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

R. Simionovici, J. Răianu and V. Cuculescu: **A new volumetric determination method of piperazine adipate.**

A new titration method of piperazine adipate, based on the blocking of aminic function with an alcaline hydroxide, is described.

The authors uesd an aqueous solution and the titration was carried out with sodium hydroxide 0,1*n* in presence of a mixed indicator, comparatively to a standard solution.

The article brings a comparison between the potentiometric method, the determination of nitrogen and the described method.

D.C. 547.861.3:545.21
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

R. Simionovici and I. Conu: **Determination of sulphonamides with hypoglicemic action.**

Two methods for the determination of hypoglicemic sulphonamides (*N*-4-methylbenzolsulphonyl-*N*-buthyl-urea and *N*-4-methyl-benzolsulphonyl - *N'*-cyclohexyl urea) are described: *1*) the alcalimetric method, which titrates an acetonic solution with NaOH 0,1*n*, in presence of cresol red as indicator and *2*) the thermal decomposition of the amine al 120 — 130°C in ethylenglycol in presence of HCl, the free buthylamine (cyclohexylamine) are distilled in a solution of HCl 0,1*n* and the acid excess is titrated with NaOH 0,1*n*. The article presents the results obtained by both methods.

D.C 547.269.352:547.495.2:545.21
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

M. Sterescu, Ş. Arizan and M. Popa: **Polarographic determination of mixed cobalt, vitamine B_2 and C in tablets and phials.**

The authors established a polarographic method for the determination of cobalt and vitamine B_2 and C in tablets and phials. For the determination of cobalt, they uesd the electroreduction of the complex hexaaminocobaltic ione, after preliminary oxidation with sodium perborate in ammoniacal solution. Vitamine B_2 was determined using a solution of sodium salycilate 10 % and vitamine C was determined directly in the phials, after dilution with a solution of acetate — acetic acid at *p*H 4, 6, in the electroreduction stage.

The errors are not over ± 2 %.

D.C. 546.73-577.16:535.33
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

M. Sterescu, M. Keim and M. Dobrovici: **Identification and determination of papaverine from ovaeliman plums and spasmoverine tablets by paper chromatography.**

The authors established a chromatographic determination method for the identification and determination of papaverine and spasmoverine. They applied the circular method on Whatman paper nr. 1 or nr. 2. As eluant, they uesd a mixture of isopropylic alcohol, water and ammonia 25 % (15 : 85 : 19.)

D.C. 546.73:577.16:545.33
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

E. Ramonţian, A. Gross and I. Schwartz: **Polarographic study and quantitative determination of noradrenalone, adrenalone and aludrone.**

A study was made on the polarographic determination of noradrenalone, adrenalone and aludrone in different solutions and at different *p*H.

These compounds gave two polarographic steps, proportional to their concentration, so that they can be used for the polarographic determination of these ketones in their mixtures with the correspondent alcohols. Operating conditions are indicated.

D.C. 547.567.6:615.361.45:545.33
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

N. Popovici and A. Grigoriu: **Study on the quality of glass recipients in the R.P.R.**

A study was carried out on the chemical resistance of phials made in R.P.R. against water, acid and alcaline solutions.

The determination method is given. The tests were made, using bidistillated water, sulfuric acid *n*/2 000 and sodium hydroxide *n*/2 000 in presence of methyl red as indicator.

The phials showed a good resistance against water and acid solutions, but a worth resistance against alcaline solutions.

D.C. 615.494.8:620.193.4
Revista de Chimie X, (1959) nr. 2 (februarie)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 2 FEBRUARIE 1959

GLORIE CONSTRUCTORILOR COMUNISMULUI ŞI PĂCII

Al XXI-lea Congres al gloriosului Partid Comunist al Uniunii Sovietice are o uriaşă însemnătate nu numai pentru poporul sovietic, ci şi pentru toate popoarele lumii care au urmărit cu un interes crescînd desfăşurarea lucrărilor şi hotărîrile măreţe adoptate.

Lucrările celui de-al XXI-lea Congres al P.C.U.S. s-au desfăşurat în condiţiile creşterii necontenite a prestigiului internaţional al U.R.S.S., atît în domeniul politic şi economic, cît şi în cel tehnico-ştiinţific. Aplicînd consecvent principiul coexistenţei paşnice, luptînd activ pentru o pace trainică în întreaga lume, sprijinind năzuinţele şi lupta pentru libertate a popoarelor oprimate şi eliberarea deplină a popoarelor ce au reuşit să-şi cucerească recent independenţa de stat, Uniunea Sovietică, sub conducerea înţeleaptă a Partidului lui Lenin, îşi dezvoltă în mod armonios toate ramurile economiei, realizînd un ritm de creştere a producţiei industriale nemaiîntîlnit în lume. Cuceririle epocale ale ştiinţei şi tehnicii sovietice în domeniul fizicii nucleare şi energeticii atomice, în aviaţia reactivă şi tehnica rachetelor, au demonstrat lumii întregi culmile ce pot fi atinse de mintea omenească pusă în slujba întregii omeniri şi călăuzită de ideologia revoluţionară marxist-leninistă.

Congresul al XXI-lea al P.C.U.S. marchează trecerea U.R.S.S. într-o nouă perioadă istorică de dezvoltare, perioada construirii desfăşurate a societăţii comuniste. Făcînd bilanţul rodnicelor rezultate cu care popoarele sovietice se înfăţişează cu justificată mîndrie înaintea Congresului, raportul Comitetului Central al P.C.U.S., prezentat de tovarăşul N. S. Hruşciov, scoate în evidenţă imensele capacităţi creatoare pe care le generează socialismul, resursele şi posibilităţile uriaşe de care dispune modul de producţie socialist, rezultatele strălucite pe care le asigură munca eliberată de exploatare desfăşurată sub conducerea partidului clasei muncitoare înarmat cu cunoaşterea legilor de dezvoltare a societăţii.

Ţinînd seama de existenţa condiţiilor obiective necesare noii perioade a construirii desfăşurate a societăţii comuniste tovarăşul N. S. Hruşciov arată că: „Sarcinile principale ale acestei perioade sînt crearea bazei tehnico-materiale a comunismului, întărirea continuă a puterii economice şi de apărare a U.R.S.S. şi totodată satisfacerea tot mai deplină a cerinţelor materiale şi spirituale crescînde ale poporului. În mod practic trebuie rezolvată sarcina istorică de a ajunge din urmă şi a depăşi, în ceea ce priveşte producţia pe cap de locuitor, ţările capitaliste cele mai dezvoltate".

Congresul al XXI-lea al P.C.U.S. pune în faţa poporului sovietic măreţele sarcini economice, politice, ideologice şi ale relaţiilor internaţionale a căror îndeplinire îl vor aduce în pragul fericitei ere a comunismului.

In aceşti 7 ani, producţia industrială-globală a U.R.S.S., care din 1913 pînă în 1958 a crescut de 36 ori, va spori în aşa măsură încît în 1965 va fi cu aproximativ 80% mai mare decît în 1958 adică de 64 ori mai mare decît în i 1913 Creşterea medie a producţiei industriale va reprezenta aproximativ 8,6%. Creşterea volumului producţiei industriale în septenal va fi egală cu creşterea producţiei în ultimii 20 de ani.

In ultimii 7 ani (1952—1958) producţia industrială a S.U.A. a sporit în total cu 11%, adică cu 1,5% în medie pe an (scăzînd cu 6—7% în 1958 faţă de 1957).

Producţia mijloacelor de producţie — în cadrul cărora intră şi produsele industriei chimice — va creşte în perioada 1958 — 1965 cu 85 — 88% realizînd o creştere medie anuală de 9,3 %.

Industria chimică va cunoaşte o dezvoltare accelerată. Volumul global al producţiei industriei chimice va creşte — aşa cum a stabilit Plenara din mai 1958 a C.C. al P.C.U.S. — de aproape 3 ori. Această creştere este de 3,5 ori mai rapidă decît creşterea generală a producţiei mijloacelor de producţie. O largă dezvoltare va căpăta producţia de materiale sintetice. Greutatea specifică a producţiei de materiale sintetice a crescut considerabil în ansamblul producţiei mondiale. Astfel, faţă de 870 000 t în 1947, producţia de mase plastice a crescut la 4 mil t în 1957, iar de la 80 000 t în 1947 producţia de fibre sintetice a crescut la 225 mii t în 1957.

În 1965 U.R.S.S. va produce 2 mil. t mase plastice adică de 6,7 ori producţia actuală, va produce de 3,8—4 ori mai multe fibre chimice decît în prezent, iar în ceea ce priveşte producţia fibrelor sintetice, cele mai valoroase dintre fibrele chimice ea va fi de 760 mii t adică de 12—14 ori producţia anului 1958.

Aceasta înseamnă că în acest domeniu U.R.S.S. va ajunge şi chiar va depăşi producţia celei mai înaintate ţări capitaliste — S.U.A. — care în 1957 a produs 1 750 000 t mase plastice şi 750 000 t fibre sintetice.

Dezvoltarea puternică şi multilaterală a industriei materialelor sintetice va avea ca bază o nouă materie primă: gazele petrolifere şi gazele naturale. Utilizarea gazelor petrolifere în locul alcoolului pentru fabricarea cauciucului sintetic va permite realizarea din 1959 pînă în 1965 a unei economii la cheltuielile capitale de aproximativ 1,3 miliarde ruble. Producţia pe scară largă de noi tipuri de materiale sintetice creează o bază largă de materii prime pentru industria uşoară care va fabrica bunuri de consum popular (confecţii şi încălţăminte) de calitate superioară şi ieftine. In 1965 se vor produce 500 000 000 m stofă, 1 500 000 000 m mătase, 500 000 000 perechi încălţăminte toate numai pe baza materiilor prime produse de industria chimică.

În septenal producția îngrășămintelor minerale va crește de aproape 3 ori. Va fi mărită producția de îngrășăminte minerale concentrate și aceea de preparate organo-fosforice utilizate pentru combaterea dăunătorilor și a bolilor culturilor agricole precum și a mijloacelor chimice pentru combaterea buruienilor. Producția îngrășămintelor azotoase va folosi ca materie primă gazele naturale, realizînd prin aceasta economii la investițiile capitale în valoare de 4 miliarde ruble.

Pentru dezvoltarea industriei chimice în 1959—1965 s-a prevăzut alocarea a 100—105 miliarde ruble față de 19,9 miliarde ruble în anii 1952 — 1958, adică de 5 ori mai mult. Aproximativ jumătate din această sumă va servi la construcția întreprinderilor pentru producția de mase plastice, fibre artificiale și sintetice, cauciuc sintetic, spirt.

Creșterea industriei chimice în septenal confirmă legea generală a ritmului rapid de dezvoltare continuă a producției în socialism, în contrast cu ritmul lent—trecînd prin perioada de criză și stagnare—al producției capitaliste. În perioada 1959—1965 pe teritoriul U.R.S.S. în Azerbaidjan, în regiunea Saratov, în Bașkiria, la Kuibîșev, la Irkutk, în Kazahstan, în Uzbekistan vor răsări mari combinate pentru prelucrarea complexă a gazelor petrolifere, a gazelor naturale, a gazelor de cracare și a altor materii prime. Amplasmentul lor corespunde atît descoperirilor de noi zăcăminte, în special petrolifere, cît și unei atari repartizări a forțelor de producție, care atrag în circuitul economic uriașele resurse de materii prime și energetice din regiunile răsăritene ale U.R.S.S., fără a neglija regiunile ei europene.

Îndeplinirea cu succes a sarcinilor planului septenal este posibilă prin introducerea pe scară largă a tehnicii noi, a mecanizării complexe și a automatizării proceselor de producție. Se va lichida în special munca manuală grea din toate ramurile. Concomitent, automatizarea mai largă a producției permite îmbunătățirea radicală a condițiilor de muncă și creștere considerabilă a productivității muncii. Se realizează astfel condiții pentru lichidarea deosebirilor dintre munca intelectuală și cea fizică, rolul omului în producție reducîndu-se la conducerea automatelor și aparatelor, la reglarea lor, la întocmirea programelor și regimurilor proceselor tehnologice. Și în prezent există în U.R.S.S. întreprinderi ale industriei chimice complet automatizate, iar în cadrul septenalului numărul lor va spori.

În cadrul planului septenal, glorioasa știință sovietică se va preocupa de rezolvarea unor probleme de importanță covîrșitoare pentru progresul omenirii. Concomitent cu stăpînirea reacțiilor termonucleare controlate în scopul obținerii unei surse de energie practic nelimitate, folosirea pe scară largă a energiei atomice pentru motoare energetice și de transport, oamenii de știință sovietici vor găsi soluții pentru folosirea mai largă în toate ramurile de activitate a materialelor sintetice, a produselor de dezintegrare nucleară, a izotopilor radioactivi, soluții pentru mecanizarea complexă și automatizarea proceselor de producție, creînd noi mijloace tehnice bazate pe ultimele cuceriri ale fizicii, radioelectronicii și ale tehnicii calculului, fără a neglija celelalte ramuri ale științelor naturii și societății.

Congresul al XXI-lea al P.C.U.S. a îmbogățit tezaurul învățăturii marxist-leniniste cu noi teze teoretice care înarmează toate partidele comuniste și muncitorești și mișcarea muncitorească din lumea întreagă.

Subliniind că planul septenal exprimă năzuința de pace a U.R.S.S. și că întrecerea pașnică în domeniul economic va situa Uniunea Sovietică pe primul loc în domeniul producției bunurilor materiale în toate ramurile, Congresul a ajuns la concluzia că raportul de forțe ce se va crea în urma îndeplinirii planului de dezvoltare economică de către U.R.S.S. și țările lagărului socialist va aduce cu sine posibilitatea reală a excluderii războiului mondial în societatea contemporană, chiar înaintea victoriei depline a socialismului în întreaga lume.

Documentele Congresului completează teoria marxist-leninistă cu privire la trecerea de la socialism la comunism și la cele două faze ale societății comuniste, dezvoltînd creator tezele cu privire la repartiția bunurilor materiale și spirituale, produse de societate, între toți membrii ei. De asemenea, Congresul a elaborat teze profund științifice cu privire la organizarea politică a societății, la structura și rolul statului în perioada construirii desfășurate a comunismului.

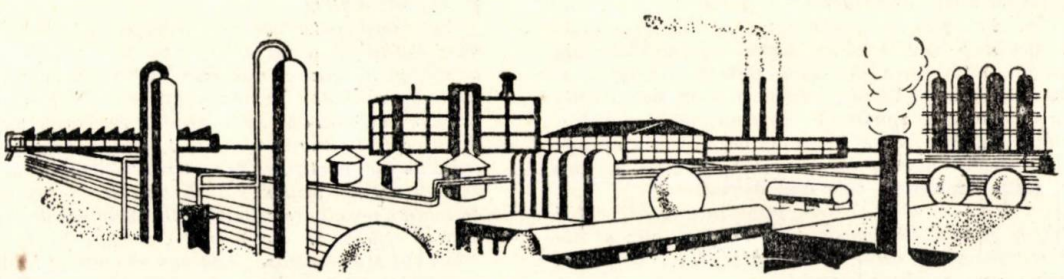
Congresul a analizat și dezvoltarea țărilor ce construiesc socialismul, ajungînd la concluzia că acestea vor trece mai mult sau mai puțin simultan la faza superioară a societății comuniste.

Arătînd importanța deosebită pe care o are pentru toate partidele comuniste și muncitorești analiza profundă făcută de Congres sarcinilor mărețe ale planului septenal, cît și problemele teoretice puse la ordinea zilei de însăși dezvoltarea societății contemporane, tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej a subliniat în cuvîntarea rostită la Congres că „Partidul Muncitoresc Romîn a învățat și învață din uriașa experiență a Partidului Comunist al Uniunii Sovietice în construirea socialismului și comunismului, desprinzînd din această experiență concluzii prețioase care ne dau posibilitatea să rezolvăm mai bine și mai sigur problemele complexe ale construirii noii orînduiri sociale".

Lucrările Congresului înarmează pe toți oamenii muncii din țara noastră cu un prețios material teoretic și practic din care vor sorbi cu nesaț, pentru a aduce o contribuție cît mai masivă la creșterea producției bunurilor materiale și culturale a întregului lagăr socialist, în vederea depășirii producției industriale globale a țărilor capitaliste.

Inginerii și tehnicienii din țara noastră, plini de admirație față de succesele dobîndite de U.R.S.S. și entuziasmați de perspectivele ce se oferă întregii omeniri prin lupta și victoriile dobîndite de poporul sovietic sub conducerea glorioasă a P.C.U.S., pun întreaga lor capacitate în slujba interesului poporului și sub conducerea fermă și principială a P.M.R. vor contribui la creșterea necontenită a industriei și agriculturii țării.

Inginerii și tehnicienii din industria chimică, împreună cu toți muncitorii din această ramură, pătrunși de mărețele sarcini și perspective ale constructorilor comunismului, asigură Partidul și Guvernul că vor lupta fără preget pentru asigurarea ritmului accelerat de dezvoltare a industriei chimice din țara noastră, prin creșterea productivității muncii pe baza introducerii tehnicii noi, prin scurtarea termenului de intrare în funcțiune a noilor unități și prin reducerea continuă a prețului de cost — importantă sursă de acumulări socialiste — dînd astfel viață hotărîrilor plenarei C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958.



ŞEDINŢA LĂRGITĂ A CONSILIULUI CENTRAL ASIT

Vineri, 30 ianuarie 1959, a avut loc în Capitală şedinţa lărgită a Consiliului Central ASIT. La şedinţă au luat parte preşedinţii filialelor ASIT, conducători ai unor departamente economice, academicieni şi membri corespondenţi ai Academiei R.P.R., cercetători, directori, ingineri-şefi, inovatori din marile întreprinderi din Capitală şi din provincie, activişti de partid, de sindicat şi din aparatul de stat.

După cuvîntul de deschidere rostit de prof. ing. Constantin Atanasiu, vicepreşedinte al Consiliului Central ASIT, prof. dr. ing. Ştefan Bălan, vicepreşedinte al Consiliului Central ASIT, adjunct al ministrului Învăţămîntului şi Culturii, a prezentat raportul Biroului Consiliului Central ASIT cu privire la activitatea desfăşurată de Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. Romînă, în anul 1958 şi sarcinile ce revin inginerilor şi tehnicienilor pentru înfăptuirea hotărîrilor plenarei din 26—28 noiembrie 1958 a C.C. al P.M.R.

Numeroşi participanţi la discuţii au dezbătut pe larg problemele ridicate de raportul Consiliului Central ASIT. Vorbitorii au făcut propuneri valoroase şi şi-au luat angajamente în vederea realizării sarcinilor ce revin inginerilor, tehnicienilor şi Asociaţiei, în lumina documentelor plenarei din 26—28 noiembrie 1958, a C.C. al P.M.R.

RAPORTUL BIROULUI CONSILIULUI CENTRAL ASIT

(*Text prescurtat*)

Amploarea dezvoltării economiei naţionale, realizările ştiinţei şi tehnicii în ţările socialiste, dovedesc pe deplin superioritatea orînduirii socialiste în ce priveşte dezvoltarea forţelor de producţie şi organizarea activităţii colective într-un ritm încă neîntîlnit.

Expunerea tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej la şedinţa plenară din noiembrie a Comitetului Central al Partidului este o chemare la lupta pentru a produce mai mult, de mai bună calitate şi mai ieftin; ea conţine în acelaşi timp un cuprinzător program de activitate tehnică; îndeplinirea sarcinilor stabilite de plenara C. C. al P. M. R. trebuie să constituie preocuparea permanentă şi să orienteze activitatea tuturor inginerilor şi tehnicienilor noştri.

Asociaţia noastră s-a străduit să aducă o contribuţie cît mai importantă la lupta pentru construirea socialismului, prin promovarea progresului tehnic, printr-o mai bună organizare a producţiei, pentru sporirea acesteia, pentru ridicarea productivităţii muncii şi pentru reducerea preţului de cost.

În acest an, avem datoria de onoare de a orienta activitatea Asociaţiei şi a tuturor membrilor ei spre a răspunde chemării patriotice de luptă pentru înfăptuirea hotărîrilor plenarei C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958. În acest scop, activitatea Asociaţiei trebuie să contribuie la asigurarea unui ritm susţinut al industrializării socialiste a ţării, mobilizînd cadrele tehnice să găsească şi să aplice măsuri pentru sporirea rapidă a acumulărilor destinate lucrărilor de mare eficacitate economică, care să ducă la dezvoltarea economiei naţionale şi a venitului naţional.

De asemenea, în scopul creşterii producţiei şi productivităţii muncii, trebuie să îndreptăm atenţia tuturor inginerilor şi tehnicienilor asupra importantelor rezerve ale producţiei, pentru a le pune în valoare, folosind tehnica cea mai înaintată.

În continuare, raportul a analizat realizările însemnate obţinute în principalele sectoare ale industriei noastre, aportul adus de ASIT şi sarcinile de mare răspundere ce stau în faţa cadrelor tehnice din industrie, pentru ridicarea continuă a nivelului tehnic al producţiei în R.P.R.

Referindu-se la industria chimică, raportul precizează :

PENTRU DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE

1. Industria chimică cunoaşte în R.P.R. o dezvoltare de o amploare şi un ritm deosebit. În următorii 2—3 ani vor fi puse în funcţiune opt uzine şi fabrici noi şi 23 secţii noi, care vor mări producţia cu 75%. Sporul pentru anul 1959, faţă de anul 1958, atinge 27,5%.

Pentru realizarea acestor creşteri importante, sînt necesare eforturi susţinute în vederea asigurării ritmului intrării în funcţiune a noilor unităţi industriale. În anul 1959, există posibilitatea sporirii producţiei chimice cu cel puţin 1,5% peste prevederile planului, prin utilizarea mai deplină a capacităţilor de producţie la acid sulfuric şi îngrăşăminte.

În construirea industriei chimice în R.P.R., Uniunea Sovietică ne acordă un ajutor substanţial; astfel, ne pune la dispoziţie procesele tehnologice, proiectele şi utilajul pentru construirea unor fabrici moderne de cauciuc sintetic, de îngrăşăminte minerale, de produse sodice, de fenoli, de acetonă şi multe altele. Aşa cum a arătat în plenară tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, acest ajutor al U.R.S.S. va fi mult lărgit, ceea ce va permite să dezvoltăm ramura chimică pînă în 1965 într-un ritm mai rapid, valorificînd materiile prime de care dispune ţara noastră.

Plenara din noiembrie a C.C. al P.M.R. stabileşte sarcinile cărora trebuie să le dăm cea mai mare atenţie. Printre acestea, îmbunătăţirea indicilor de utilizare a capacităţilor existente şi noi, conducerea raţională a proceselor tehnologice, îmbogăţirea sortimentelor, producerea maselor plastice pentru înlocuirea metalelor, ca şi problema — importantă şi de răspundere — a formării cadrelor de muncitori, ingineri şi tehnicieni, necesare noilor uzine.

Avînd în vedere importanţa industriei chimice, Asociaţia noastră s-a preocupat de numeroase probleme ale ei. În cercurile ASIT din combinatele chimice, mai ales în ultima vreme, activitatea Asociaţiei s-a intensificat, contribuind la perfecţionarea producţiei.

Secţiile unor filiale duc o activitate susţinută. În regiunea Timişoara, de pildă, a fost dezbătută problema industriei de solvenţi şi plastifianţi, cu concursul întreprinderilor interesate din ţară.

La conferinţa de chimie analitică au fost antrenaţi numeroşi chimişti analişti, care au făcut cunoscute metode de analiză noi şi rapide, a căror introducere în producţie poate contribui la îmbunătăţirea calităţii acesteia.

Problemele asupra cărora s-a orientat Asociaţia au fost mai mult probleme de dezvoltare în viitor — problema industriei de îngrăşăminte, a petrochimiei — neglijîndu-se, în schimb, importante probleme actuale ale producţiei, care ar fi trebuit luate în considerare, prin faptul că în întreprinderi unele consumuri specifice sînt ridicate, calitatea unor produse este nesatisfăcătoare ş. a.

Lipsa de preocupări a comitetului secţiei de specialitate pentru problemele întreprinderilor a fost explicată prin caracterul variat al producţiei în industria chimică şi prin absenţa de preocupări comune la inginerii şi tehnicienii chimişti din diferite întreprinderi, deşi este limpede că reducerea consumurilor specifice, de pildă, trebuie să constituie o preocupare permanentă pentru toţi inginerii din toate ramurile de producţie.

Revista de Chimie suferă de deficienţe asemănătoare; problemele perfecţionării tehnologiei din întreprinderi, îmbunătăţirea continuă a indicilor tehnico-economici de folosire a instalaţiilor, au fost dezbătute într-o măsură insuficientă.

Nici comitetul secţiei şi nici revista nu au atacat problema — de mare răspundere — a formării numeroaselor cadre de muncitori, ingineri şi tehnicieni, necesare noilor combinate şi uzine chimice şi a rolului pe care trebuie să-l aibă Asociaţia în formarea lor.

În planul de activitate pe anul 1959 sînt prevăzute acţiuni care să contribuie la înfăptuirea sarcinilor trasate de plenara din 26—28 noiembrie a C.C. al P.M.R., în special dezbateri şi consfătuiri privind dezvoltarea petrochimiei, sporirea producţiei de îngrăşăminte chimice, extinderea folosirii maselor plastice, combaterea coroziunii, îmbunătăţirea indicilor de utilizare şi a consumurilor specifice etc. În înfăptuirea planului de activitate este necesar ca secţia de chimie să renunţe la tratarea unilaterală a problemelor şi să colaboreze mai strîns cu secţiile interesate; de asemenea, să urmărească însuşirea şi aplicarea concluziilor de către cercurile ASIT interesate.

RIDICAREA NIVELULUI TEHNIC ÎN TOATE RAMURILE ECONOMIEI

În anii puterii populare s-au înregistrat succese însemnate care ne bucură pe toţi, în ceea ce priveşte industrializarea ţării. Pentru introducerea tehnicii moderne în toate ramurile economiei, de mare însemnătate a fost şi este ajutorul Uniunii Sovietice. Ne mîndrim că, datorită politicii de industrializare socialistă a partidului, înnoirea tehnicii se face, în tot mai mare măsură, pe bază de maşini şi utilaje realizate în ţară. Nu numai că în cel de-al doilea cincinal 85 % din utilajul cu care a fost înzestrată economia s-a produs în ţara noastră, dar în prezent exportul de utilaj egalează în valoare importul de utilaj.

La realizările din economie, cadrele tehnice din întreprinderi, cum şi din institutele de cercetări şi proiectări, îşi au aportul lor de muncă creatoare.

În expunerea făcută la plenara din noiembrie, tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej a arătat limpede că îndeplinirea obiectivelor stabilite depinde în mare măsură de preocuparea şi pasiunea pentru tehnica cea mai înaintată a inginerilor, a cercetătorilor din institutele de cercetări şi proiectări. A renunţa la rutină şi conservatorism, a lupta pentru perfecţionarea tehnicii, pentru aplicarea procedeelor celor mai înaintate, constituie o dovadă de patriotism.

Pentru progresul tehnicii, de mare importanţă este activitatea cadrelor tehnice din institutele de cercetări departamentale.

În expunerea făcută la plenară, tovarăşul Gheorghe Gheorgiu-Dej numeşte mişcarea de inovaţii şi raţionalizări în producţie „O pîrghie importantă a progresului tehnic". Într-adevăr, numai în perioada 1954 — 1956 au fost aplicate aproximativ 138 000 inovaţii, avînd ca efect calculat pentru un singur an de folosire a lor aproape 750 milioane lei.

Consiliul Central ASIT a cerut întotdeauna ca inovatorilor să li se dea sprijin ; trebuie să recunoaştem însă că lipsa de interes a unor membri ASIT faţă de inovatori nu a fost combătută în cercurile ASIT.

În condiţiile actuale nu se poate concepe o producţie tehnică modernă, mai ales de serie, fără realizarea unei tehnologii optime de fabricaţie. Consfătuirea maiştrilor, organizată de cercul A.S.I.T. „Steagul Roşu", a scos în evidenţă acest lucru.

În ce priveşte automatizarea, remarcăm că realizările puţine în acest domeniu se datoresc şi faptului că lipseşte o fabrică proprie de elemente de automatizare.

REDUCEREA PREŢULUI DE COST — SARCINĂ ECONOMICĂ CENTRALĂ

Plenara din noiembrie a C. C. al P.M.R. a arătat că rezultatele introducerii tehnicii noi şi ale creşterii productivităţii muncii se oglindesc în reducerea preţului de cost.

Datorită iniţiativelor oamenilor muncii din întreprinderi care, sub conducerea organizaţiilor de partid, şi-au îndeplinit angajamentele de a reduce preţul de cost peste plan, numai în anul 1957 s-au obţinut economii în sumă totală de circa 2,2 miliarde lei.

Înţelegînd importanţa reducerii preţului de cost, secţiile de specialitate au dezbătut probleme ca : reducerea consumurilor specifice de materii prime, de energie şi căldură, îmbunătăţirea factorului de putere etc. Această activitate a ajutat cercurilor A.S.I.T. să găsească măsuri pentru realizarea de economii, în special de energie electrică.

Este necesar ca, în cadrul Asociaţiei, inginerii şi tehnicienii să dezbată căile prin care vor ajunge la realizarea de economii cît mai mari. Toate organele de conducere ale Asociaţiei, de la comitetele cercurilor pînă la Consiliul Central, trebuie să aibă ca preocupare esenţială sprijinirea acţiunilor care contribuie la reducerea preţului de cost, îndreptînd în primul rînd atenţia inginerilor şi tehnicienilor către acei factori din producţie care afectează cel mai mult preţul de cost.

Necesitatea ridicării productivităţii muncii a fost subliniată de plenara din noiembrie. Pentru ridicarea productivităţii muncii cu 6,4 % în anul 1959, aşa cum se arată în plenară, este necesară sporirea şi mai bună orientare a activităţii tehnico-inginereşti pentru introducerea tehnicii noi, pentru extinderea mecanizării şi automatizării în industrie.

Plenara atrage în mod serios atenţia asupra problemelor organizării întreprinderilor, lucru scos în evidenţă şi de Congresul al II-lea A.S.I.T. Activitatea depusă de Asociaţie în acest domeniu a fost mai slabă. Nici o secţie de specialitate nu a programat în întreprinderile bine organizate consfătuiri sau schimburi de experienţă pe problemele organizării producţiei. Este necesar ca în viitor să dăm o mai mare atenţie acestei probleme, să studiem realizările din întreprinderi şi să promovăm schimburile de experienţă în acest domeniu.

Ridicarea continuă a nivelului tehnico-ştiinţific al inginerilor şi tehnicienilor ca, şi a cunoştinţelor tehnico-ştiinţifice şi a conştiinţei profesionale a muncitorilor, constituie o sarcină de bază a Asociaţiei. Cursurile făcute pînă în prezent au constituit un sprijin important în această direcţie. Consiliul Central, ASIT, ţinînd seama de rezultatele obţinute pînă acum, va organiza în cursul acestui an cursuri de perfecţionare pentru ingineri şi tehnicieni.

PLANUL DE ACTIVITATE PE ANUL 1959 ŞI MĂSURILE NECESARE PENTRU ÎNDEPLINIREA LUI

Pe baza expunerii tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej în plenara din noiembrie 1958 a C.C. al P.M.R., Biroul Consiliului Central ASIT a stabilit un plan de muncă pe anul 1959, care să răspundă în mai mare măsură decît pînă acum necesităţii de a atrage pe ingineri şi tehnicieni spre o organizare mai bună a producţiei, introducerea pe scară mai largă a tehnicii noi, în scopul ridicării productivităţii muncii, îmbunătăţirii calităţii produselor şi reducerii preţului lor de cost.

Eforturile întregii Asociaţii trebuie îndreptate în acest an spre stimularea şi sprijinirea tuturor cadrelor tehnice în vederea obţinerii unei reduceri substanţiale a preţului de cost o dată cu sporirea producţiei şi a productivităţii muncii la nivelul stabilit de plenara partidului.

Printre măsurile prevăzute în plan sînt : întărirea rolului maistrului în producţie şi sprijinirea mişcării tinerilor inovatori şi întărirea activităţii comitetelor filialelor şi secţiilor de specialitate, a comitetelor secţiilor de specialitate ale Consiliului Central ASIT, a colaborării cu sindicatele.

Biroul Consiliului Central ASIT va acorda toată atenţia întăririi colaborării între secţii, cum şi a colaborării între secţii şi ministere.

Planul pe 1959 mai prevede îmbunătăţirea activităţii comitetelor de redacţie ale publicaţiilor ASIT, în sensul orientării acestora în atragerea cadrelor din producţie pentru publicarea de articole.

Biroul Consiliului Central ASIT va dezbate mai intens problemele de bază în vederea stabilirii îndrumărilor pentru membrii organizaţiilor şi colectivelor de conducere a activităţii Asociaţiei şi va urmări sistematic modul în care se desfăşoară activitatea, cum şi rezultatele obţinute, luînd măsuri corespunzătoare acolo unde se întîmpină greutăţi.

*

Sub conducerea Partidului Muncitoresc Romîn, alături de întregul popor muncitor, inginerii şi tehnicienii au dovedit forţa patriotismului lor, competenţă şi hotărîre în rezolvarea şi aplicarea practică a sarcinilor privind opera de construire a socialismului în patria noastră, au contribuit la ridicarea nivelului de trai şi cultural al poporului.

Obiectivele stabilite de plenara C. C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 însufleţesc întregul popor muncitor într-un efort menit să contribuie la înfăptuirea unui important pas înainte pe drumul unei vieţi mai bune, pe drumul construirii socialismului în patria noastră.

CERCETAREA MEDICAMENTULUI NOU IN SLUJBA SĂNĂTĂȚII POPORULUI

Sesiunea de comunicări științifice a Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice s-a ținut la București, în zilele de 21 — 23 ianuarie 1959.

Referatele, comunicările și discuțiile purtate au arătat că, în cadrul I. C. C. F., problema medicamentului este studiată sub toate aspectele : chimic, tehnologic și terapeutic.

Sesiunea a arătat necesitatea unei cît mai strînse și mai organizate colaborări între toate sectoarele interesate în problema medicamentului nou.

Prezentăm în acest număr special o parte din lucrările cu caracter chimic, susținute la sesiune.

CONTRIBUȚII LA SINTEZA UNOR CROMONE ȘI FLAVONE, DILATATORI CORONARIENI

I. Manta, T. Berger și E. Silaghi

Problema găsirii unui vasodilatator coronarian reprezintă o sarcină socială de mare importanță, avînd în vedere că 2/3 din bolile cardiace au la bază angina pectorală, caracterizată prin spasmul vaselor coronariene [1].

Medicamentele vechi consacrate în terapia anginei pectorale sînt : nitritul de amil și nitroglicerina.

Efectul nitritului de amil este efemer, durează 5—10 minute și este destul de toxic, așa încît nu are importanță terapeutică decît în accese, unde prin efectul rapid este un medicament de prim ajutor.

Nitroglicerina este un medicament mult mai apreciat din punct de vedere terapeutic, avînd efect de 1/2—1 oră. Este destul de puțin toxică, totuși sînt destul de frecvente cazurile de sensibilitate cînd dozele terapeutice produc efecte de supradozare. În unele cazuri este chiar fără efect [2].

În ultimii ani au fost încercați în terapie unii derivați ai acidului nicotinic, însă fără rezultate deosebite.

Izolarea kelinei, un alcaloid din planta egipteană *Ammi Visnaga*, reprezintă cea mai importantă realizare în această direcție. Kelina s-a dovedit a fi un vasodilatator electiv al vaselor coronariene, devenind un medicament apreciat în terapia anginei pectorale, acționînd asupra musculaturii netede căreia îi imprimă efectul antispasmodic. Din punctul de vedere al toleranței și toxicității, reprezintă de asemenea un progres real față de nitroglicerină și nitritul de amil [3].

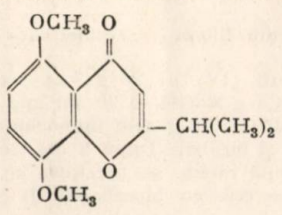
Studiul farmacodinamic și clinic al kelinei a dus la studiul sistematic al cromonelor și flavonelor.

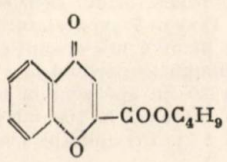
Scopul cercetărilor a fost dublu : pe de o parte, de a găsi substanțe mai active și, pe de altă parte, mai puțin toxice.

În acest sens s-au sintetizat sute de cromone și flavone, studiindu-se efectul terapeutic al diferiților substituenți.

S-a stabilit că unii substituenți în 2, ca : oximetil, etil, carboxil, beta-aminoetil sau *N*-metilpiridil, slăbesc mult efectul spasmolitic. În schimb, substituenți în 2, ca : metilul, carboxilul esterificat, furilul, piridilul, aminofenilul sau fenilul, măresc considerabil efectul spasmolitic cu apariția chiar a efectelor analgezice.

Substituția în 3 (exemplu : metil-3-cromona) produce, de asemenea, o mărire a eficacității spasmolitice.





În 1950, Jongebreur a preparat o cromonă deosebit de eficace, superioară kelinei, și anume 5,8-dimetoxi-2-izopropilcromona, iar Schmutz [3] a preparat în 1951 *n*-butil-esterul acidului cromon-2-carbonic, demonstrînd eficacitatea derivaților metoxi, respectiv polimetoxilați și a derivaților carboxilici esterificați în 2.

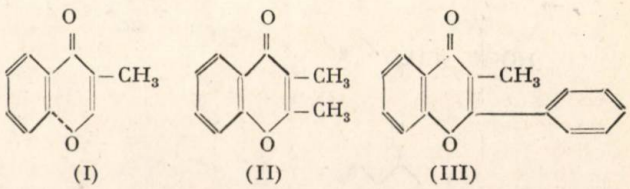
Încă din 1944, Mentzer și Meunier au realizat sinteza metil-3-cromonei, care — conform studiilor farmacodinamice din 1951 — s-a dovedit a fi un dilatator coronarian echivalent kelinei, cu o durabilitate prelungită și toxicitate mai redusă [4].

În 1956, aceste cercetări au fost duse mai departe de către chimistul P. Da Re și farmacodinamistul L. Setnikar, care au realizat o serie de compuși mult superiori [7], între care cel mai eficace flavon-7-oxi-acetatul de etil este — în comparație cu kelina — de 14 ori mai activ, iar indicele terapeutic (coeficientul dintre DC — doza minimă curativă, și DT — doza maximă tolerată), față de kelină, este de 294 de ori mai favorabil.

În general, cromonele și flavonele derivate din 7-hidroxi-flavonă, realizate de către cercetătorii italieni, se caracterizează printr-o activitate deosebit de favorabilă.

Trebuie amintit încă un produs interesant care a servit, de asemenea, ca punct de plecare în cercetările noastre, Nochel-ul, un derivat sintetic al kelinei : dietilaminoetoxi-8-hidroxi-5-metil-2-furanocromona realizată de școala lui Fourneau, studiată de Jourdan F. și Faucon G. [4], care este un derivat hidrosolubil netoxic, păstrînd valoarea integrală a kelinei. Este singurul produs cunoscut hidrosolubil din această clasă.

În cadrul cercetărilor noastre, noi am căutat, pe de o parte, să sintetizăm un derivat cît mai activ din *o*-oxi-propiofenonă, produs secundar ce se obține la prepararea dietilstilbestrolului, realizînd în această serie : metil-3-cromona (I), dimetil-2,3-cromona (II) și metil-3-flavona (III) :



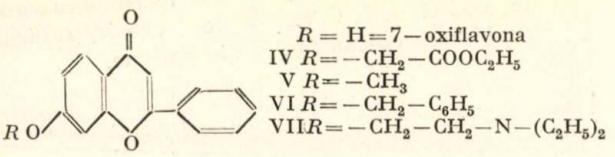
(I) (II) (III)

Dintre aceste trei substanțe : (I) studiat în 1958 [4] este un spasmolitic echivalent kelinei, avînd o durabilitate prelungită și o toxicitate redusă; produsul (III), studiat de Setnikar [7], este de 2,5 ori mai activ decît kelina

iar indicele terapeutic relativ față de kelină este de 12 ori mai favorabil; produsul (II), nedescris în literatură, este în studiu farmacodiamic.

Pe de altă parte, am căutat să lărgim studiul cercetătorilor italieni, preparînd noi derivați ai 7-hidroxiflavonei și — totodată — punînd la punct și prepararea flavon-7-oxi-acetatului de etil, nedescrisă în literatură, în vederea unui studiu comparativ farmacodinamic (în curs de executare). Preparatele realizate de noi, care se studiază din punct de vedere farmacodinamic, sînt: flavon-7-oxi-acetat de etil (IV), 7-metoxiflavona (V), benziloxi-7-flavona (VI) și un produs hidrosolubil, dietilaminoetoxi-7-flavona (VII).

Din aceste șapte produse, din seria prezentată, produșii (II), (VI) și (VII) nu sînt descriși în literatură, iar derivații



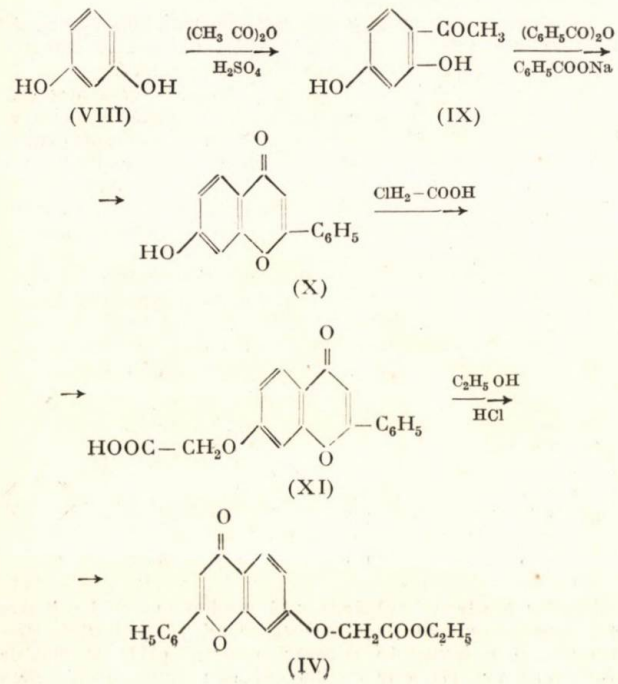
(III) și (IV) sînt cunoscuți, dar fără indicații de preparare.

Din această serie numai produsul (IV) este studiat terapeutic și, pînă la ora actuală, s-a dovedit a fi cel mai activ produs în terapia anginei pectorale, activitatea lui fiind de 14 ori mai mare decît a kelinei, egală cu a nitritului de amil, întrecînd de aproximativ 7 ori pe cea a nitroglicerinei și — totodată — avînd un indice terapeutic relativ față de kelină de 294 ori mai favorabil, iar față de nitritul de amil de aproximativ 7 ori.

În sinteza produsului (I) ne-am servit de metoda dată de Mentzer și Meunier [4], cu unele modificări aduse în procesul tehnologic al acestui preparat [6], scăzînd cu 50% consumul specific de formiat de etil, eliminînd o fază de extracție cu eter, prin simpla acidulare a produsului de reacție și izolarea lui prin filtrare, iar ciclizarea termică a produsului intermediar, prevăzut prin distilare la 180°C și vid de 10—12 mm, s-a înlocuit prin fierbere timp de 15 minute în alcool acidulat, totodată și operația de purificare.

Prin această sinteză am reușit să valorificăm un produs secundar, care pînă aici nu avea nici o întrebuințare, *o*-oxipropiofenona.

Produsul (II), nedescris în literatură, preparat tot din *o*-oxipropiofenonă, s-a sintetizat după metoda generală Kostanecki-Robinson, prin condensare cu anhidridă acetică și acetat de sodiu.



Produsul (III), în condițiile de mai sus, din *o*-oxipropiofenonă cu anhidridă benzoică și benzoat de sodiu.

Produsul (IV) a fost realizat pornind de la rezorcină (VIII), punînd la punct metoda de preparare a resacetofenonei (IX) cu anhidridă acetică și acid sulfuric [8] în loc de clorură de zinc. 7-oxiflavona (X) a fost preparată după Robinson și Venkataraman [9], iar apoi a fost alchilată cu acid monocloracetic la acid flavon-7-oxi acetic (XI) și esterificată cu etanol la produsul (IV).

Produsul (VII) nedescris în literatură, hidrosolubil, a fost preparat din 7-oxi-flavonă cu clorhidrat de dietilaminoclor-etil în soluție alcoolică.

Produsele (V), (VI) și (VII) au fost sintetizate din 7-oxiflavonă (X) după normele obișnuite de alchilare a fenolilor.

Produsul (V), descris de Kostanecki dar preparat pe altă cale, a fost sintetizat de noi prin alchilare din 7-oxiflavonă (X) cu dimetilsulfat. Produsul (VI), nedescris în literatură, a fost realizat prin alchilare din (X) cu clorură de benzil, iar produsul (VII) — de asemenea nedescris în literatură — prin alchilare din (X) cu clorhidrat de etilaminocloretil, considerînd că atît esterificarea cu benzil cît și cu dietilaminoetil va produce — ca și metoxilarea — o intensificare a efectului spasmolitic.

Partea experimentală

Metil-3-cromona (I). Într-un amestec de 50 g *o*-oxipropiofenonă și 300 g formiat de etil, la temperatura de 0—5°C, se adaugă 4 g sodiu metalic pulverizat. După adăugare, se perfectează reacția agitînd încă 8 ore la temperatura de 15°C. Se toarnă pe apă, se acidulează, precipitatul depus se filtrează și după uscare se fierbe 15 minute în alcool acidulat cu HCl.

Produsul brut izolat din alcool se recristalizează din ligroină; p.t.60°C; randament 70%.

Dimetil-2,3-cromonă (II). Un amestec de 25 g *o*-oxipropiofenonă, 12 g acetat de sodiu anhidru și 30 g anhidridă acetică se încălzesc 7 ore la 180°C. După răcire prealabilă se toarnă pe apă, se agită și după 3 ore, la răcirea completă, se decantează. Restul uleios se reia cu o soluție de NaOH 5% care dizolvă oxi-propiofenona nereacționată, rămînînd un strat cristalin alb-gălbui, care se poate recristaliza din apă; p.t. 97°C; randament 68%.

Metil-3-flavonă (III). Un amestec de 45 g *o*-oxi-propiofenonă, 200 g benzoat de sodiu și 150 g clorură de benzoil, se încălzește timp de 10 ore la 180—185°C. După răcire la 60—70°C, se toarnă pe apă. Se prelucrează ca la produsul (II). Recristalizat din alcool; p.t. 66°C; randament 72%.

Analiză

Calculat% : C 75,86 H 5,75 O 18,39;
Găsit% : C 75,74 G 5,79 O 18,47.

Resacetofenonă (IX). Un amestec de 20 g rezorcină și 18 g anhidridă acetică, care, după ce i se adaugă 10 picături de acid sulfuric 98%, se refluxează 15—20 minute; turnat pe apă, se obține cu randamente de 72—75% resacetofenona.

7-oxi-flavonă (X). Se prepară după metoda Robinson. Un amestec de 25 g resacetofenonă, 95 g clorură de benzoil și 125 g benzoat de sodiu, se încălzește 4 ore la 180—185°C. Amestecul de reacție se reia cu 800 ml alcool, iar după dizolvare la cald se adaugă o soluție de 90 g KOH în 100 ml apă în porțiuni. Se refluxează 1/2 oră. Se distilă cam o jumătate din alcool, se toarnă peste 1 500 ml apă, se filtrează, filtratul se aduce la *p*H 7 cu CO_2, cînd precipită componentul fenolic; p.t. (din acetat de etil) 240°C; randament 25 g.

După separarea flavonei din filtrat se recuperează prin acidulare acidul benzoic.

Flavon-7-oxi-acetatul de etil (IV). *a*) 20 g 7-oxi-flavonă se dizolvă într-o soluție de 3,4 g NaOH în 20 ml apă și se adaugă în porțiuni la o soluție de 10 g acid monocloracetic în 20 ml apă adus la *p*H 7 și încălzit. După 8 ore, soluția se diluează la 100 ml și, după răcire, se precipită cu HCl (1 : 1). Precipitatul izolat se reia cu bicarbonat de sodiu

pînă la *p*H 7,5, apoi se filtrează. Partea insolubilă este flavona nereacţionată. Din filtrat, prin reacidulare, se obţine acidul flavon-7-oxi-acetic, care *b*) după uscare se reia cu 350 ml alcool absolut, se saturează cu HCl şi se refluxează 2 ore. Se distilă la jumătate volum şi se toarnă peste 500 ml apă, se aduce cu bicarbonat la *p*H 7,5. Se recristalizează din alcool; p.t. 122°C; randament 60%.

Metoxi-7-flavonă (V). 10 g 7-oxi-flavonă se dizolvă într-o soluţie de 1,7 g NaOH în 25 ml apă, la care sub agitare se adaugă 6 g dimetil-sulfat. Reacţia se perfectează 1 oră la reflux, după care se diluează cu 200 ml apă şi se alcalinizează. A doua zi se filtrează. Din filtratul alcalin se poate recupera flavona nereacţionată; p.t. (din eter) 110°C; randament 65%.

Analiză

Calculat%: C 76,19 H 4,77 O 19,04;
Găsit%: C 75,84 H 4,93 O 19,23.

Benziloxi-7-flavonă (VI). 10 g 7-oxi-flavonă dizolvată în 150 ml metanol se adaugă la 7 g clorură de benzil. Se aduc la reflux şi din pîlnia de separare se picură în decurs de 1/2 oră 1,6 g NaOH dizolvat în 10 ml apă. Refluxul continuă 15 ore. Se distilă 100 ml metanol, restul se toarnă peste 200 ml apă. Se alcalinizează pentru trecerea în soluţie a flavonei nereacţionate. A doua zi se filtrează; p.t. (din eter) 174—175°C; randament 52%.

Analiză

Calculat %: C 80,48 H 4,88 O 14,64;
Găsit %: C 79,80 H 5,08 O 15,12.

Dietilaminoetoxi-7-flavonă (VII). 10 g 7-oxi-flavonă şi 10 g de clorhidrat de dietilaminocloretil în 150 ml metanol se aduc la fierbere. În decurs de 1 oră se picură 2 echivalenţi de NaOH 20% şi se perfectează reacţia 15 ore la reflux. Se distilă 100 ml metanol şi restul se toarnă peste 200 ml apă. Se alcalinizează suspensia pentru a dizolva flavona nereacţionată şi a doua zi se filtrează pe filtru plisat. Precipitatul brut uscat se reia cu alcool absolut şi se tratează cu HCl gazos. Se încălzeşte şi se decolorează cu cărbune. La răcire depune clorhidratul; p.t. 136—137°C; randament 73%.

Analiză

Calculat%: H 3,75;
Găsit %: H 3,66.

* * *

Lucrarea a fost executată în cadrul Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice din Cluj. Analizele au fost executate de dr. E. Ramonţian *I.C.C.F. — Cluj.*

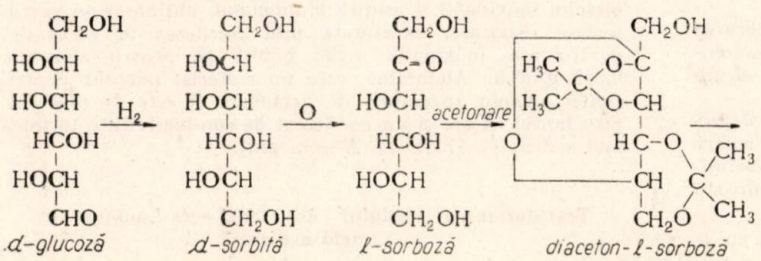
Bibliografie

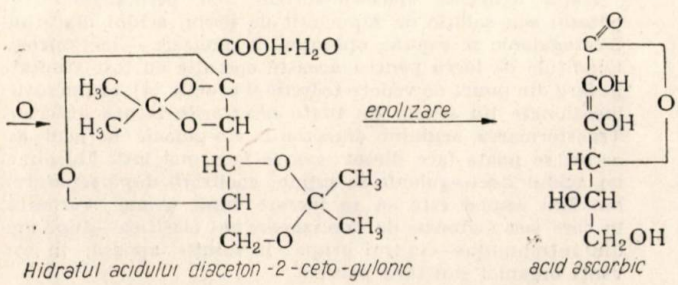
1. Jenei Uri J., Pharmazie, nr. 9, p. 533, 1954.
2. id. Issekutz B., Gyógyszetan és gyógyitás, Medicina, Budapest 1957, vol. I, p. 224—227.
3. Budesinski — Protiva, Medicamente de sinteză, Praga, 1954, p. 25.
4. Mentzer G., Meunier P., Bull. Soc. Chim. Fr., 1944, 302.
Jourdan F., Faucon G., Therapie, Paris, 1957, p. 927, 1958, p. 635.
5. Gàbor M., Kiss L., Acta phisiol. Acad. Sci. Hungar., *5*, 1954, p. 205.
6. Manta I., Berger T., Silaghi E., Metil-3-cromona, Proces tehnologic, I.C.C.F. — Cluj, 1957.
7. P. Da Re, Il Farmaco, Ed. Sci., 1956, *8*, 662.
Setnikar L., Il Farmaco, Ed. Sci., 1956, *10*, 855.
8. Israelstann-Stephen J., South Africa, Chemical Inst., 1943, *26*, *41*, *49*; 1944, *27*; (Theilheimer W., Synthetische Methoden der Organischen Chemie, Basel — New York, 1948, p. 215).
9. Robinson R., Venkatarman K., J. Chem. Soc., (London), 1926.

CONTRIBUŢII LA TEHNOLOGIA VITAMINEI C

F. Cuiban, E. Istric, S. Morganu, F. Şerbescu, S. Teodorescu, B. Beneş şi E. Klein

Dintre sintezele cunoscute ale vitaminei C, importanţă practică are sinteza Reichstein [1], a cărei schemă o dăm mai jos şi care este larg aplicată în industrie.





Cu toată simplitatea schemei de mai sus, tehnologia vitaminei C este foarte delicată, necesitînd o conducere foarte atentă a procesului şi un control riguros al materiilor prime şi al fazelor intermediare. Printre condiţiile cele mai importante, menţionăm: calitatea materiilor prime şi intermediare, urmărirea regimului tehnologic în toate detaliile, calitatea aparaturii, regenerarea solvenţilor etc. În cursul studiului întreprins de noi în laborator şi pilot, am insistat, în special asupra unora dintre faze, unde am ajuns la rezultate practice importante.

Obţinerea diaceton-*l*-sorbozei

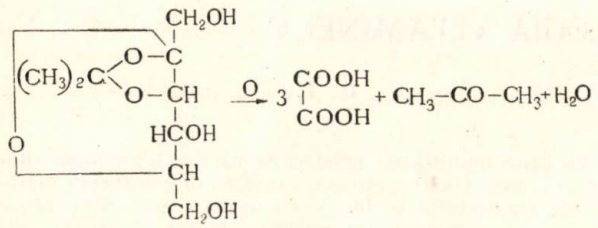
Încercările de oxidare directă a *l*-sorbozei la acid 2-ceto-*l*-gulonic nu au avut succes, în sensul aplicării la scară industrială [2]; de aceea, pentru a proteja restul moleculei de distrugere la faza de oxidare, sorboza se acetonează. Ca rezultat al acetonării, se formează doi produşi principali: 2,3 monoaceton-sorboza şi 2,3-4,6-diaceton-sorboza. Condiţiile de formare a celor doi produşi au fost studiate pe larg în literatură [3]; în cele ce urmează vom încerca să le rezumăm, ţinînd seama şi de experienţele noastre.

Rezultatele bune la acetonare se obţin numai în cazul cînd se folosesc catalizatori acizi. Acţiunea agenţilor deshidratanţi fără caracter acid nu este suficientă şi, după cum rezultă din experienţele lui Ohle, în aceste condiţii se obţine o monoaceton-sorboză care nu se mai poate diacetona. Aceasta este, probabil, 1,2-monoaceton-sorbo-piranoza.

În industrie se utilizează pentru acetonare acidul sulfuric de diferite concentrații, care îndeplinește ambele funcțiuni, dar influențează sensibil și alte procese nedorite: condensarea acetonei și degradarea sorbozei. Acțiunea lui secundară se poate modera întrebuințînd un exces mare de acetonă. În mod obișnuit, se utilizează 1,5—2,5 moli acid sulfuric și 30—60 moli acetonă pentru un mol de sorboză. Folosindu-se limitele maxime, se obțin cele mai bune rezultate, dar acestea măresc considerabil dimensiunile utilajului.

Raportul între mono- și diaceton-sorboza obținută este determinat de temperatura finală a procesului de acetonare, echilibrul fiind deplasat spre formarea diaceton-sorbozei la temperaturi scăzute. Aceasta atrage după sine concluzia că acetonarea trebuie să se facă la temperaturi cît mai scăzute, în realitate însă, trebuie să se țină seama și de alte considerente. Sorboza este foarte puțin solubilă în acetonă; solubilizarea sa în mediul de reacție are loc doar pe măsura acetonării, chiar dacă are loc numai mono-acetonarea. Viteza de acetonare este influențată sensibil de temperatură, de aceea în practică este de preferat să se facă acetonarea la o temperatură potrivită, iar după dizolvarea sorbozei, care în aceste condiții are loc mult mai repede, amestecul de reacție să fie răcit la temperaturi scăzute, pentru a favoriza transformarea unei cantități cît mai mari de mono-acetonsorboză în produs diacetonat. Reacția se întrerupe neutralizînd amestecul cu alcalii, iar raportul de mono-diacetonsorboză este determinat de temperatura cu care intră amestecul la neutralizare. Temperatura de neutralizare joacă și ea un rol important, deoarece — din cauza căldurii mari de neutralizare și a densității foarte diferite ale celor două soluții — temperatura soluției acetonice poate să crească local, înainte de momentul neutralizării, modificîndu-i compoziția și, deci, rezultatul întregului proces de acetonare.

După separarea sulfatului de sodiu, îndepărtarea acetonei prin distilare și antrenarea cu vapori de apă a produșilor de condensare ai acetonei (oxid de mezitil, foronă, mezitilen), se pune problema separării mono- și diaceton-sorbozei. Această separare este foarte importantă, deoarece prezența monoaceton-sorbozei în faza următoare atrage după sine un consum excesiv de oxidant și periclitează prin aciditatea eliberată întreg procesul de oxidare.



În practică se utilizează două procedee pentru separarea mono-diaceton-sorbozei, bazate pe diferența lor de solubilitate: separarea cu ajutorul soluțiilor concentrate de alcalii și extracția cu solvenți.

Solubilitatea diaceton-sorbozei în soluții alcaline determinată de noi este prezentată în diagrama din fig. 1, din care se observă că, pentru a nu avea pierderi importante de substanță este rațional să se utilizeze concentrații de 20% hidroxid de sodiu.

Separarea monoaceton-sorbozei de diaceton-sorboză nu se realizează însă satisfăcător, deoarece diaceton-sorboza antrenează la separarea ei o cantitate apreciabilă de monoacetonsorboză (5—6%) și operația de purificare trebuie repetată. Mai selectivă este extracția cu solvenți organici, în care diaceton-sorboza este mult mai solubilă.

Dacă se extrage reziduul solid rămas după îndepărtarea acetonei, solvenții foarte buni pentru diaceton-sorboză (cloroform, dicloretan, tricloretilenă) antrenează și cantități apreciabile de monoaceton-sorboză. În acest caz, separarea reușește destul de bine cu eter de petrol, benzen, în care diaceton-sorboza este mai puțin solubilă și extracția trebuie făcută la cald. Dacă, în locul reziduului solid, se extrag soluții de mono-diaceton-sorboză, chiar cu solvenții menționați mai înainte, separarea reușește foarte bine la rece, deoarece în aceste condiții monoaceton-sorboza este reținută în apă. Pentru considerente economice și de protecția muncii, noi am adoptat la extracția diaceton-sorbozei, dicloretanul.

Monoaceton-sorboza, de cele mai multe ori, nu se mai refolosește, deoarece separarea ei în stare uscată pentru a o aduce în procesul de acetonare este laborioasă. Dacă separarea s-a făcut cu ajutorul alcaliilor, monoaceton-sorboza este

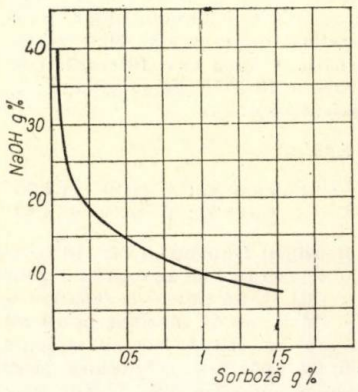


Fig. 1. Solubilitatea diaceton — sorbozei (g/100 ml soluție) în funcțiede concentrația soluției de hidroxid de sodiu la temperatura de 25°C.

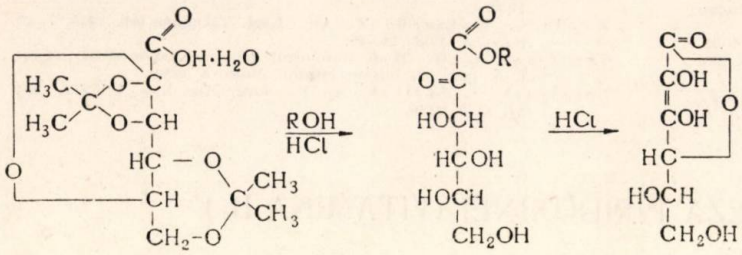
dizolvată într-o soluție concentrată de alcalii, din care nu se poate extrage cu solvenți și nu se poate izola decît după neutralizare (de obicei cu acid sulfuric), concentrări și filtrări repetate, urmate de uscare. În cazul extracției cu solvenți, volumul soluției de monoaceton-sorboză este redus, iar cantitățile mici de sulfat de sodiu ce o însoțesc nu deranjează reacetonarea. Aceste soluții, reunite de la mai multe șarje, se pot concentra și usca fără dificultate, urcînd randamentul la acetonare cu 10—15%. Ținînd seamă de posibilitățile de separare și de reacetonare a mono-diaceton-sorbozei, rezultă că, pentru separarea celor doi produși, este mai avantajos să se utilizeze solvenți organici, în care caz și posibilitățile de prelucrare a soluțiilor de monoaceton-sorboză sînt mult ușurate.

Aparatura necesară procesului de acetonare trebuie să răspundă următoarelor condiții: să nu fie corodată de acid sulfuric, să aibă o suprafață suficientă de transfer caloric pentru a putea răci repede amestecul de reacție și o agitare cît mai bună, pentru a menține în suspensie sorboza introdusă în reacție. Materialul din care se confecționează aparatura trebuie să aibă un coeficient de conductivitate termică cît mai ridicat. De obicei, se întrebuințează reactoare de fontă sau de oțel cu email antiacid, dar s-ar putea utiliza și reactoare de aluminiu sau de oțel inoxidabil. În acest scop, s-au făcut în laborator determinări ale corosivității mediului asupra oțelului inoxidabil și asupra aluminiului, obținîndu-se următoarele rezultate, exprimate prin pierderea în greutate: pentru oțel inoxidabil 0,145 g/m².h și pentru aluminiu 0,013 g/m².h. Aluminiul este un material potrivit pentru confecționarea aparaturii de acetonare și este de preferat, prin faptul că are și un coeficient de conductivitate termică mai ridicat (=175 kcal. Δ/m.h. grd).

Transformarea acidului diaceton-2-ceto-*l*-gulonic în acid ascorbic

După oxidarea diaceton-sorbozei cu permanganat de potasiu sau soluție de hipoclorit de sodiu, acidul diaceton-2-cetogulonic se supune operației de enolizare — lactonizare. Condițiile de lucru pentru această operație au fost studiate pe larg din punct de vedere teoretic și practic [4], iar lucrările menționate țin seama de toate încercările făcute anterior. Transformarea acidului diaceton-2-ceto-gulonic în acid ascorbic se poate face direct sau se face mai întîi hidroliza, iar acidul 2-ceto-gulonic se supune enolizării după separarea lui. Mai comod este să se lucreze după prima variantă, în care caz metodele de enolizare se pot clasifica—după mediul întrebuințat— în trei grupe: în soluție apoasă, în solvenți organici sau fără solvent.

Procedeul cu solvenţi organici este cel mai întrebuinţat, iar ca solvent se utilizează, mai ales, cloroformul în prezenţa alcoolului etilic saturat cu acid clorhidric. Cele două faze ale procesului au fost elucidate de B e r e z o v s k i i şi s-ar putea schiţa astfel:



Mecanismul primei faze a procesului nu a fost însă suficient studiat. Avantajul acestui mod de lucru constă în aceea că acidul ascorbic, insolubil în mediul de reacţie, se depune sub formă de precipitat, fiind astfel ferit de descompunere, iar dezavantajul lui constă în faptul că procesul de reacţie durează mult.

Introducerea dicloretanului, ca solvent care permite ridicarea temperaturii şi scurtarea timpului de reacţie, nu a dat rezultate satisfăcătoare, iar din datele lui A k s e n o v reiese că procedeul n-a fost încă industrializat.

Posibilitatea de a scurta timpul de reacţie, volatilitatea mai mică a dicloretanului, preţul de cost mult mai scăzut decît al cloroformului şi toxicitatea sa redusă, ne-au îndemnat să insistăm asupra procedeului de enolizare cu dicloretan.

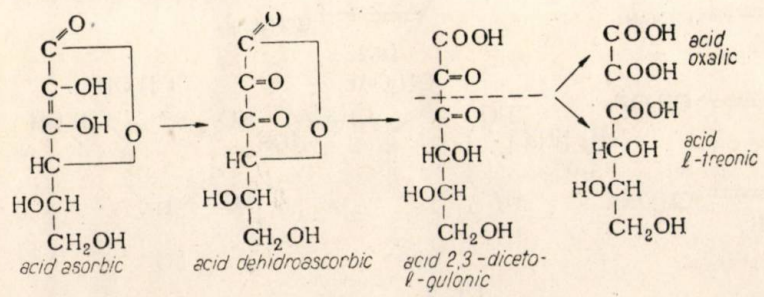
Încercările făcute la temperatura de 68—70°C cu scopul de a reduce timpul de reacţie au dat randamente mai scăzute (75—80%) şi un produs de calitate inferioară cu un conţinut de numai 90% acid ascorbic care se purifica mai greu. Reducînd temperatura de enolizare la 58—60°C, ca şi în cazul cloroformului, s-au obţinut rezultate foarte bune, şi anume: randamente cuprinse între 90 şi 95% şi un acid ascorbic de 95—97%; timpul de reacţie nu a putut fi însă micşorat. Pentru a recupera dicloretanul folosit la enolizare astfel ca să poată fi recirculat, a trebuit să stabilim condiţii precise în ce priveşte conţinutul său în alcool şi acetonă. Prezenţa unei mai mari cantităţi de solvent pentru acidul ascorbic în procesul de enolizare (alcool, acetonă) favorizează acest proces, dar accelerează şi descompunerea acidului ascorbic, iar ca urmare randamentele sînt mai scăzute.

Recristalizarea acidului ascorbic

Reuşita operaţiei de recristalizare a acidului ascorbic tehnic este condiţionată de calitatea acidului întrebuinţat.

Descompunerea rapidă a acidului ascorbic în soluţie este favorizată de ridicarea *p*H-ului, a temperaturii şi de prezenţa metalelor grele, în special cupru şi fier; de aceea, recristalizarea acidului ascorbic se face în apă distilată, într-un timp foarte scurt, în atmosferă de azot sau bioxid de carbon, iar soluţiile mume se păstrează la temperaturi scăzute, în atmosferă de gaz inert sau de CO_2.

Mecanismul descompunerii acidului ascorbic nu a fost încă elucidat, dar se ştie că stadiul intermediar este acidul dehidro-ascorbic, care se transformă apoi ireversibil trecînd prin acid 2, 3-diceto-*l*-gulonic, în acid oxalic şi acid *l*-treonic.



Pentru a preveni trecerea acidului ascorbic în acid dehidroascorbic, noi am preconizat recristalizarea acidului ascorbic din apă distilată, în care s-au dizolvat cantităţi mici de bioxid de sulf (1‰). În aceste condiţii nu mai este necesară manipularea soluţiilor în atmosferă de gaz inert, iar soluţiile mume se pot păstra mai multe zile la temperatură obişnuită, fără a se observa pierderi apreciabile de acid ascorbic.

Introducerea bioxidului de sulf nu complică aparatura deoarece — în mod obişnuit — trebuie să se utilizeze aparatură de sticlă sau emailată, pentru a nu impurifica acidul ascorbic.

Partea experimentală

Diaceton-sorboza. Într-un balon cu patru gîturi de 1,5 litri, prevăzut cu agitare mecanică, refrigerent ascendent, termometru şi pîlnie de picurare, se introduc 100 g sorboză şi 950 g acetonă, apoi se adaugă în picături 110 g acid sulfuric concentrat, menţinînd temperatura între 25 şi 30°C. După dizolvarea completă a sorbozei, soluţia se răceşte la —6°C şi se adaugă, sub agitare puternică, peste 445 g soluţie hidroxid, de sodiu de 20% răcită la aceeaşi temperatură, observînd ca în timpul neutralizării temperatura să nu depăşească 5°C.

Se îndepărtează sulfatul de sodiu prin filtrare iar acetona se distilă pe baia de apă. Reziduului i se adaugă 200 g apă şi se distilă în vid la 60—70°C, pentru îndepărtarea compuşilor de condensare ai acetonei.

Siropul de mono-diaceton-sorboză (circa 350 g) se extrage în două rînduri cu cîte 125 g dicloretan. După îndepărtarea dicloretanului, se obţin 105 g diaceton-sorboză.

Reacetonarea monoaceton-sorbozei. Soluţia apoasă conţinînd monoaceton-sorboza se evaporă la sec în vid, iar reziduul se dizolvă în 200 g acetonă. Soluţia acetonică se tratează cu 22 g acid sulfuric conc., apoi se prelucrează în condiţiile arătate la acetonare, obţinînd încă 18—20 g diaceton-sorboză. Randament la faza de acetonare 85%.

Acidul diaceton-2-ceto-*l*-gulonic. 100 g diaceton-sorboză se dizolvă în 600 g soluţie de hidroxid de sodiu 3% şi se adaugă în porţiuni, sub agitare mecanică, circa 110 g permanganat de potasiu, menţinînd temperatura la 35°C. După terminarea oxidării, soluţia se încălzeşte la 50°C şi după decolorare se filtrează spălînd şi esorînd bine precipitatul de bioxid de mangan. Filtratul şi apele de spălare se răcesc la 0° şi se tratează cu acid clorhidric 15% pînă la reacţie acidă la Congo, cînd acidul diaceton-2-ceto-gulonic precipită. Se filtrează şi se spală cu apă distilată pînă la dispariţia ionilor de clor din filtrat. Se obţin 100—106 g hidrat al acidului diaceton-2-ceto-*l*-gulonic. Randament 90 — 95% din teorie.

Acidul ascorbic tehnic. Într-un balon cu trei gîturi de 500 ml, prevăzut cu agitare mecanică, termometru şi refrigerent ascendent, se introduc 100 g hidrat al acidului diaceton-2-ceto-gulonic, 250 g dicloretan şi 20 g soluţie alcoolică de acid clorhidric 20%. Amestecul se încălzeşte timp de 45 de ore la temperatura de 58—60°C sub agitare continuuă. După răcire, precipitatul de acid ascorbic se esorează foarte bine şi se spală succesiv cu 20 g amestec dicloretan-alcool (1 : 1) şi 10 g amestec (1 : 2). După uscare se obţin 55—57 g acid ascorbic tehnic. Randament 90—95%.

Acidul ascorbic pur. Acidul ascorbic tehnic se dizolvă în cantitate egală de apă distilată conţinînd 1‰ bioxid de sulf, încălzită la 70 — 75°C. După decolorare cu cărbune se filtrează repede, iar soluţia fierbinte se răceşte sub agitare la 0°C, cînd acidul ascorbic se depune. Se filtrează, se esorează foarte bine şi se spală cu puţină apă şi apoi alcool răcit. Se usucă repede în vid la temperatura de 50°C. Apele mume se păstrează la temperatura obişnuită, adăugînd cantităţi mici de soluţie apoasă saturată cu bioxid de sulf. Prin concentrarea apelor mume în vid se obţine o nouă cantitate de acid ascorbic, care se recristalizează împreună cu acidul ascorbic tehnic. Randament de recristalizare 90%.

Bibliografie

1. Reichstein T., Grüssner, Oppenaurer, Helv. Chim. Acta 1933, *16*, 561, 1019.
Bios, nr. 766.
Strukov J., Kopilova N., Farmaţia 1947, *3*, 8. ref. C.A. 1950, 8327.
Snaidman L. O., Fabricaţia acidului ascorbic sintetic, Piscepromizdat, Moscova, 1948.
2. Trenner N., U. S. P. 2.483.521, 1949, ref. C. A. 1950, 3522.
Boedecker F., Volk H., Ger. 846. 846, 1952, ref. C.A. 1953 11,233.
3. Ohle H., Ber. 1938, *71*, 562.
Berezovskii M. W., Timarkina G. E., Streliciunas L. J., Trudî VNIVI 1954, *5*, 21.
Slobodin R. M. Jurn. Obsc. Him. U.R.S.S., 1947, *17*, 485.
Asahi J., Ann. Repts. Tak. Res., 1952, *11*, 16 ref. C.A. 1954, 1280.
Cesnocicov E. A., Tezele consfătuirii asupra producţiei de vit. C, Moscova, 1954.
4. Berezovskii V. M., Streliciunas L. J., Jurn. pricl. Him. U.R.S.S. 1949, *22*, 1113; Jurn. Obsc. Him. U.R.S.S. 1950, *20*, 2072.
Aksenov A. A., Tezele consfătuirii asupra producţiei de vit. C, Moscova, 1954.
Kyoji S., Watanabe N., Ann. Rept. Takamine lab. 1955, *7*, 27, ref. C.A. 1956, 14.540.
Snaidman L. O., Trudî vsesoiuznii naucino-isledovatelinii institut, vol. 5, pag. 32. Piscepromizdat, Moscova 1954.
Vecsler V. J., Salitako G. F., Jurn. Obsc. Him. U.R.S.S. 1954, *24*, 1422, 2150.

STUDII PRIVIND SINTEZA PIRIDOXINEI (VITAMINA B_6)

F. Cuiban şi St. Cilianu

Cu o structură nu prea complicată, avînd patru substituenţi pe ciclul piridinic, vitamina B_6 (I) a dat loc la multe studii de sinteză, care se găsesc sistematizate în articolul lui V. M. Berezovskii [1]. Destul de recent au mai apărut două căi de sinteză foarte interesante, dar cu posibilităţi reduse de industrializare.

Sinteza lui Stevens [2], redată în schema prezentată în fig. 1, pleacă de la 3 oxo-tetrahidrofuran care, după formilare (II), se condensează cu esterul metilic al acidului beta-amino-butiric (III). Produsul de condensare (IV) se oxidează cu apă oxigenată, iar gruparea carboxilică a 3,4 epoxidimetil-6-metil-nicotinatului de metil (V) se transformă, după hidroliză (VI), în amina corespunzătoare (VII). După diazotare şi hidroliză, 3,4-epoxidimetil-5-oxi-6-metil-piridina (VIII) se transformă în piridoxină (I), prin intermediul derivatului dibromurat (IX). În locul compusului (III), se poate folosi — drept componentă de condensare-2 amino-1-nitro-propanul, iar produsul rezultat se transformă în vitamină B_6, după o schemă analogă. 3-oxo-tetrahidrofuranul se obţine cu randamente slabe [3], iar 2 amino-1-nitro-propanul [4] este nestabil. de aceea n-am luat în studiu această cale de sinteză.

Cea de-a doua cale, studiată în ultimul timp de mai mulţi autori [5], se bazează pe rearanjarea acil-furanilor la 3-oxi-piridine şi este redată sumar în schema prezentată în fig. 2. Esterul acidului furan-dicarboxilic (XIII) se poate obţine, pe calea arătată în schema 2, din furan (X) şi esterul acidului acetilen-dicarboxilic (XI), sau — mai avantajos — din esterul acidului succinic, cu randament de circa 35% [6]. Dificultatea principală a procedeului constă în reducerea compusului (XIII) la (XIV), care se execută cu hidrură de litiu şi aluminiu.

Fabricaţia industrială a vitaminei B_6 se face, mai ales, după prima sinteză a lui Harris şi Folkers [7], căreia i s-au adus numeroase variante prezentate în schema din fig. 3, unde se menţionează randamentele din literatură. Sinteza se bazează pe condensarea beta-dicetonelor substituite cu cianacetamidă, descoperită de Bardhan, urmată de transformarea substituenţilor în grupe funcţionale ale moleculei de piridoxină.

La condensarea alcoxiacetil-acetonei (XVII) cu cianacetamida (XVIII), în prezenţa piridinei, se formează 3-cian-4 alcoximetil-6 metil-2-piridona (XX), alături de cantităţi mici de produs izomer (XXI).

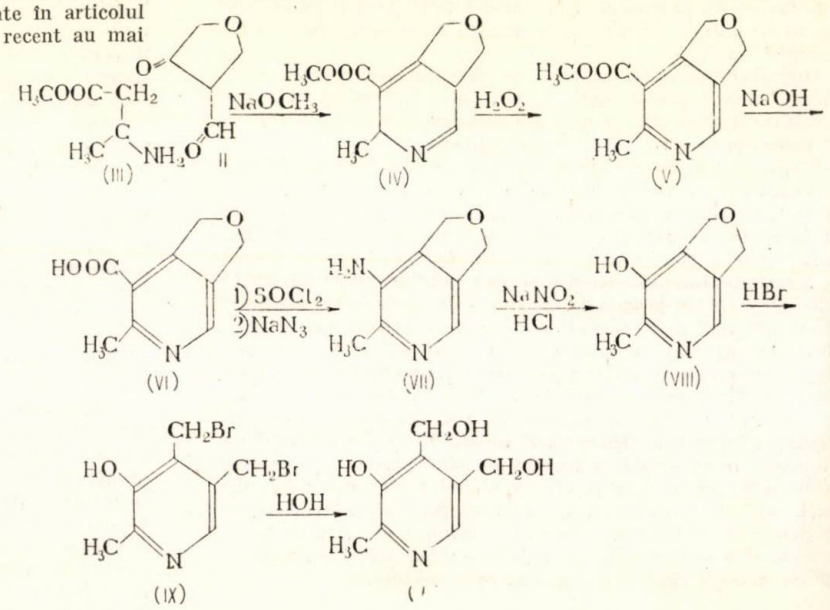


Fig. 1.

În poziţia 5 a piridonei (XX) se introduce grupa oxi pe calea transformărilor $NO_2 \rightarrow NH_2 \rightarrow OH$. Nitrarea piridonei (XX)

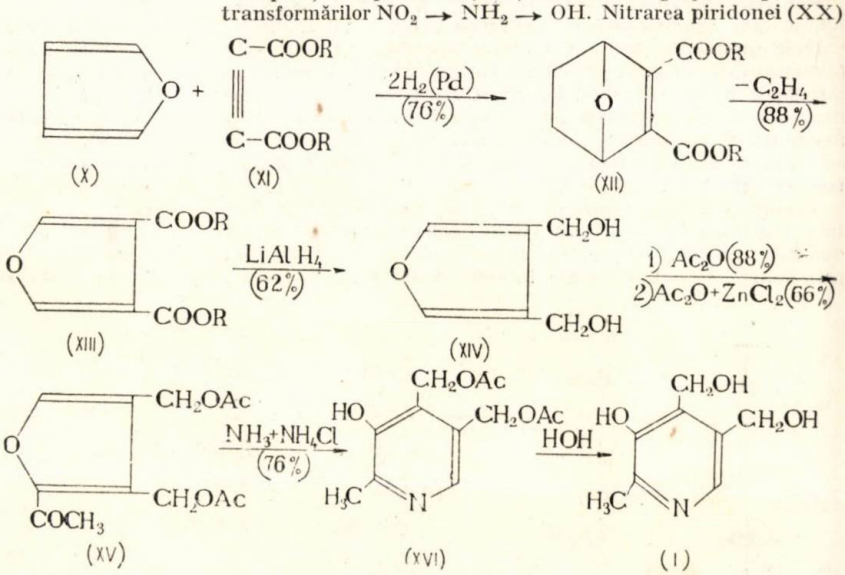


Fig. 2

se face cu acid azotic fumans în amestec cu anhidridă acetică, cu sau fără adăugare de nitrat feric, la temperaturi cuprinse între 50 şi 100°C. Mai departe, 3-cian-4-alcoximetil-5-nitro-6-metil-2 piridona (XXII) se transformă în produsul clorurat (XXIII) sub acţiunea PCl_5, sau mai bine a $POCl_3$ [9] în mediu de clorbenzen. Dacă se utilizează la condensare acetamida-alcoxiacetil-acetonei (XIX), se scurtează un stadiu [8], dar ulterior randamentele sînt mai slabe, în special la obţinerea produsului clorurat (XXXII). La trecerea compusului (XXIII) în diclorhidratul 3-amino-4-alcoximetil-5-aminometil-2-picolinei (XXIV), se elimină un atom de clor, iar grupa cian se reduce la aminometil în prezenţa catalizatorului de paladiu pe cărbune. Reducerea se poate face şi în trepte, prin intermediul compusului (XXXII) în prezenţa catalizatorilor de platin, cu trecere ulterioară prin derivaţii diacetilaţi (XXXIII), (XXXIV) fără a obţine avantaje. De la produsul diaminat (XXIV) se poate ajunge la piridoxină pe mai multe căi, dintre care cea mai simplă este trecerea compusul (XXV), prin diazota re şi hidroliz ă urmată de desfacerea grupei eterice cu acizi diluaţi sub presiune. Cu acizi mai concentraţi ia naştere compusul epoxi-dimetilic (XXVII), care hidrolizează mult mai greu [8]. Dacă în cursul sintezei se foloseşte pentru compusul (XVII) metoxi-acetil-acetona, rezultatele sînt mai bune [11], ajungînd la un randament total de 8,5%.

După indicaţiile lui B r u c e şi c o l a b. [11], metoxi-acetil-acetona se prepară analog derivatului etoxi prin condensarea metoxiacetatului de metil cu acetona în prezenţa metilatului de sodiu sau a sodiului în fire, cu randament de 40%. Metoxiacetatul de metil se poate obţine — alături de alţi produşi — din dimetil-formal şi CO, din acid glicolic

$$ClCH_2-COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3OH} ClCH_2-COOCH_3 \xrightarrow{CH_3ONa} \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3O-CH_2-COOCH_3$$
$$CH_3O-CH_2-COOCH_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3O-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_3$$

şi dimetil-eter în prezenţa BF_3 la presiuni ridicate, sau mai bine din acid monocloracetic, trecînd prin stadiul de cloracetat de metil, cînd se obţine un randament total de 60% [12]. Cian-acetamida (XVIII) se obţine cu randament de 85% din cianacetat de etil [13].

În studiul nostru ne-am condus după calea prezentată în schema din fig. 3 cu caractere îngroşate, urmărind condiţiile optime de lucru şi îmbunătăţirea randamentelor. La obţinerea clor-acetatului de metil trebuie avută în vedere posibilitatea acestuia de a forma un azeotrop cu apă şi alcool (13, 5 : 5,5 : 81), astfel încît nu este bine să se utilizeze în reacţie un exces mare de alcool care complică separarea produsului, în schimb se poate utiliza azeotropul binar cu apa (64 : 36), pentru anhidrizarea lui. Îndepărtarea alcoolului metilic, care serveşte ca mediu de reacţie la obţinerea metoxiacetatului de metil, trebuie să se facă cu o coloană potrivită pentru a micşora pierderile prin antrenare. Pentru a obţine randamente mai bune la condensarea metoxiacetatului de metil cu acetona, trebuie ca metilatul de sodiu folosit să fie lipsit de alcool. În acest scop, am preconizat utilizarea unei suspensii de metilat de sodiu în toluen obţinută prin îndepărtarea, ca azeotrop cu toluenul, a excesului de alcool ce a servit la prepararea metilatului. Dacă se extrage produsul de condensare cu soluţii concentrate de amoniac şi se tratează cu cianacetat de etil, care în aceste condiţii se amidează, se poate obţine, după acidulare, 3-cian-4-metoximetil-6-metil-2-piridona (XX) cu un randament de 50% faţă de metoxiacetatul de metil. Produsul izomer (XXI), mai solubil, rămîne în soluţie. Clorurarea 3-cian-4-metoximetil-5-nitro-6-metil-2-piridonei decurge mult mai bine cu $POCl_3$ în prezenţa piridinei. După o purificare potrivită, derivatul clorurat se obţine cu randament de 60%, suficient de pur pentru a putea fi trecut la hidrogenare. Prin diazotarea diaminocompusului (XXIV) direct în soluţia obţinută de la hidrogenare, se evită separarea lui, care este greoaie şi decurge cu pierderi.

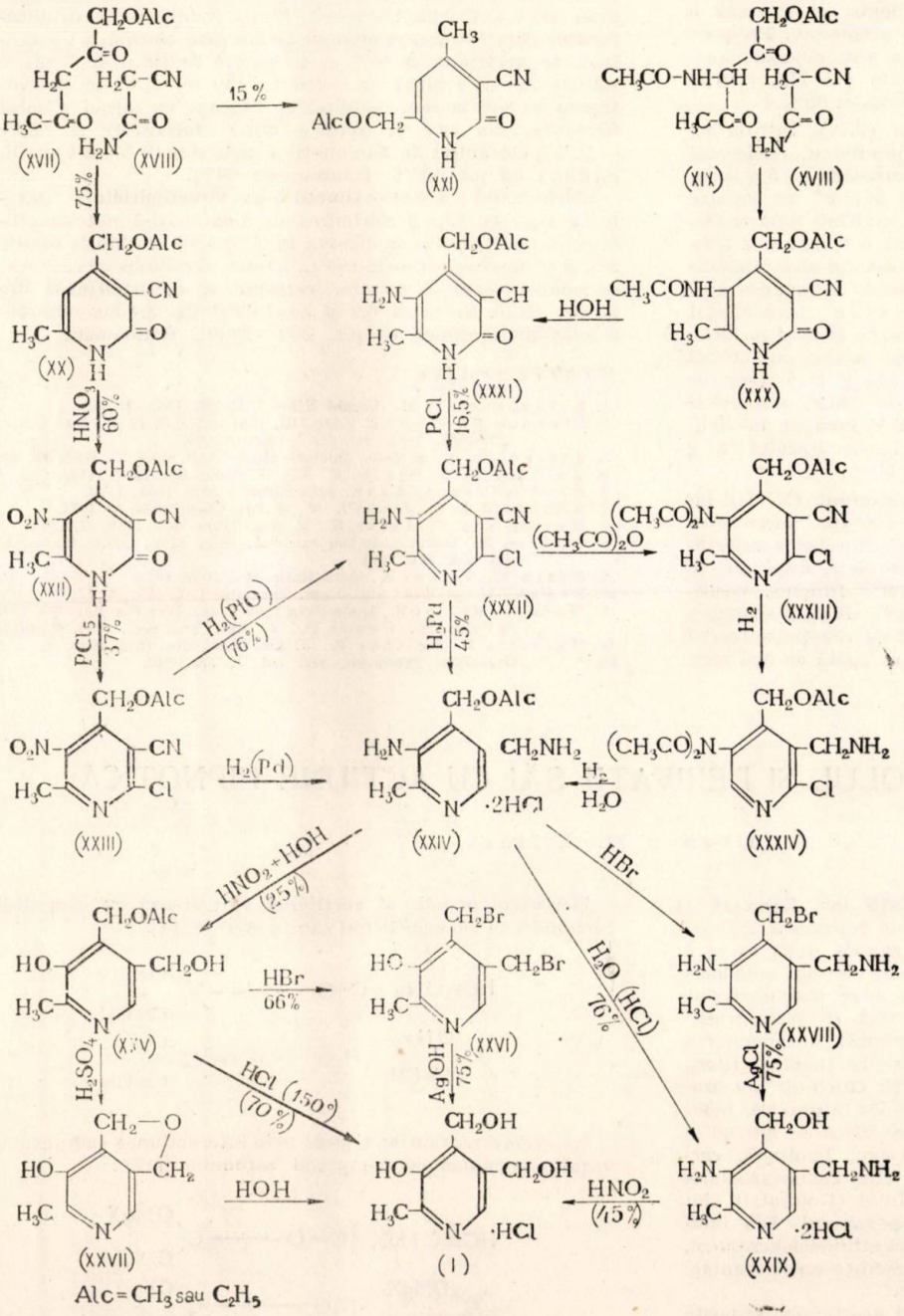


Fig. 3

Partea experimentală

Cloracetatul de metil. Într-un balon de 0,250 l, prevăzut cu agitare, termometru, refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare, se introduc 90 g acid monoclor acetic, 45 g alcool metilic şi se adaugă sub agitare 23 g acid sulfuric concentrat. Amestecul se refluxează 3 ore, se răceşte şi se toarnă peste gheaţă mărunţită. După separare, esterul obţinut se anhidrizează prin distilarea azeotropului clor-acetat de metil-apă. Se obţin 81,6 g cloracetat de metil tehnic anhidru şi 9,6 g ester umed separat după distilarea azeotropului. Randament 88%.

Metoxiacetatul de metil. Într-un balon de 0,5 l, prevăzut cu agitare, termometru, refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare, se introduc 80 g cloracetat de metil, 40 g alcool metilic, după care se adaugă 180 g soluţie metilat de sodiu 25% menţinînd temperatura între 65 şi 67°C. Amestecul se încălzeşte la reflux 15 min, se răceşte şi se neutralizează cu acid clorhidric gazos. Precipitatul depus se filtrează şi din filtrat se distilă alcoolul metilic pe o coloană. Produsul brut se filtrează din nou şi se distilă în vid, culegînd fracţiunea care trece la 56—58°C şi 50 mm col Hg, cînd se obţin 65,5 g metoxiacetat de metil. Randament 85%.

3-cian-4-metoximetil-6-metil-2-piridona (XX). Într-un balon de 1,5 l, prevăzut cu agitare, termometru, refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare, se pulverizează 44,5 g sodiu metalic în 400 ml toluen, după care se adaugă un amestec de 400 g alcool metilic şi 160 g toluen, agitînd pînă la dispariţia completă a sodiului. Se montează o coloană de fracţionare şi se distilă amestecul azeotrop toluen-alcool metilic pînă la îndepărtarea completă a alcoolului. Se adaugă apoi la temperatura de 15°C un amestec de 149 g metoxiacetat de metil şi 72 g acetonă, după care masa de reacţie se încălzeşte la 55°C timp de o oră. După răcire se extrage cu 1 300 ml soluţie de amoniac 25% şi se adaugă 149 g cian-acetat de etil, lăsînd în repaus 24 de ore. Soluţia astfel obţinută se adaugă peste 3 200 g acid sulfuric 25% încălzit la 90°C. Se răceşte, se filtrează şi se spală cu apă rece. Rezultă 127 g produs cu p.t. 237—238°C. Randament 50%.

3-cian-4-metoximetil-5-nitro-6-metil-2-piridona (XXII). Într-un balon de 0,750 l, prevăzut cu agitare, termometru şi pîlnie de picurare, se introduc 112 g 3-cian-4-metoximetil-6-metil-2-piridonă şi 330 ml anhidridă acetică, după care se adaugă sub bună agitare 45 ml acid azotic fumans, menţinînd temperatura între 70 şi 75°C, iar spre sfîrşitul adăugării se urcă la 80°C. După răcire, amestecul de reacţie se toarnă peste gheaţă mărunţită, se filtrează şi se spală cu apă rece. Se obţin 77,3 g 3-cian-4-metoximetil-5-nitro-6-metil-2 piridonă cu p.t. 210°C. Randament 55%.

2-clor-3-cian-4-metoximetil-5-nitro-6-metilpiridina (XXIII). Într-un balon de 0,5 l, prevăzut cu agitare şi refrigerent ascendent, se introduc 50 g 3-cian-4-metoximetil-5-nitro-6-metil-2-piridonă, 270 ml clorbenzen, 32 ml oxiclorură de fosfor şi 5 ml piridină. Amestecul se încălzeşte, sub agitare, o oră pe baia de ulei încălzită la 135—140°C. Se lasă să se răcească 24 de ore, după care se toarnă peste gheaţă mărunţită, se filtrează, se spală cu soluţie de bicarbonat de sodiu şi se îndepărtează în vid clorbenzenul. Reziduul se dizolvă în 70 g acid acetic glacial, se decolorează cu cărbune şi se precipită cu apă. Rezultă 32,4 g produs cu p.t. 74—75°C. Randament 60%.

Clorhidratul 3-oximetil-4-metoximetil-5-oxi-6-metilpiridinei (XXV). Într-un balon de hidrogenare de 2 litri, se introduc 30 g 2-clor-3-cian-4-metoximetil-5-nitro-6-metilpiridină, 1 000 ml apă, 15 ml acid clorhidric concentrat, 4 g catalizator paladiu pe cărbune 10% şi sub agitare se reduce cu hidrogen pînă cînd absorbţia încetează. După îndepărtarea catalizatorului prin filtrare, se adaugă 50 ml acid clorhidric concentrat, se încălzeşte la 80°C şi se picură în timp de 5 ore o soluţie de 18 g nitrit de sodiu în 150 ml apă. Se concentrează în vid la sec; reziduul se extrage cu alcool absolut fierbinte, din care se obţin — după concentrare şi răcire —17,5 g clorhidrat de 3-oximetil-4-metoximetil-5-oxi-6-metilpiridină cu p.t. 176°C. Randament 64%.

Clorhidratul 3,4-bis-oximetil-5-oxi-6-metilpiridinei (vitamina B_6) (I). 10,5 g clorhidrat de 3-oximetil-4-metoximetil-5-oxi-6-metilpiridină se dizolvă în 27 g acid clorhidric soluţie 9% şi se încălzeşte 6 ore la 150°C. După decolorare cu cărbune, se concentrează la sec, iar reziduul se recristalizează din alcool etilic. Se obţin 6,9 g clorhidrat de 3,4-bis-oximetil-5-oxi-6-metilpiridină cu p.t. 204—206°C. Randament 70%.

Bibliografie

1. Berezovskii V. M., Uspehi Himii U.R.S.S., 1952, *21*, 40.
2. Stevens Ph. G., U.S.P. 2.680.743, 1954, ref. C.Z. 1955, 7734; U.S.P. 2.734.063, 1956, ref. C.A. 1956, 13099.
3. Juriev Ju. K. şi colab., Docladî Akad. Nauk. S.S.S.R., 1952, *86*, 91.
4. Buckley G. D., Scaife C. W., J. Chem. Soc. 1947, 1471.
5. Elming-Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand. 1955, *9*, 23.
6. Kornfeld E. C., Jones R G., J. Org. Chem. 1954, *19*, 1671.
7. Harris S. A., Folkers K., J. Am. Chem. Soc. 1939, *61*, 1245.
8. Stiller E., U.S.P. 2.372.690 ref. C.A. 1945, 4199; U.S.P. 2.476.464; ref. C.A. 1950, 1145.
9. Testa E., Vecchi A., Gazz. Chim. ital. 1957, 467.
10. Suzuki M. şi colab., Ann. Rept. Takamine Lab. 1951, 3, *11*.
11. Morii S., Makino K., Enzimology 1939, *7*, 385. Bios Fin. Rep. *766*, 159. Bruce W., Cower H., J. Am. Chem Soc., 1944, *66*, 2092.
12. Mariella R., Belcher E., J. Am. Chem. Soc. 1952, 4049.
13. * * *, Organische Synthesen, vol. col. I, 173, 247.

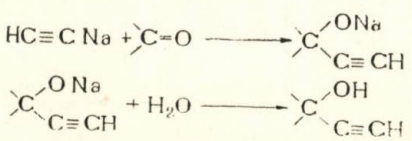
ETINILCICLOHEXANOLUL ŞI DERIVAŢII SĂI CU ACŢIUNE HIPNOTICĂ

F. Cuiban şi St. Cilianu

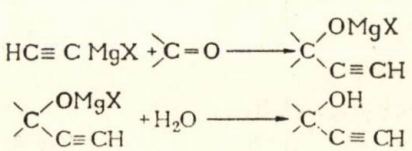
Alcoolii acetilenici terţiari şi derivaţii lor formează o clasă importantă de compuşi cu acţiune hipnotică utilizaţi în terapeutică. Ei au o acţiune mai rapidă decît aceea a barbituricelor, toxicitate generală redusă, nu dau acumulări şi nici un fel de efecte secundare. În doze mai mari sînt hipnotici, iar în doze mijlocii sînt sedativi şi anticonvulsivanţi [15]. Aceste calităţi deosebite permit întrebuinţarea lor şi la copii. Dintre derivaţii alcoolilor acetilenici terţiari, numai carbamaţii, alofanaţii şi derivaţii cloruraţi sau bromuraţi păstrează integral proprietăţile lor hipnotice, sedative şi anticonvulsivante [15]. În terapeutică se întrebuinţează mai ales: metilpentinolul (Oblivon, Pentinol), carbamatul lui (*N*-Oblivon), carbamatul etinilciclohexanolului (Valamin), alofanatul etinilciclohexanolului (Dolcental), clor şi brommetilpentinolul, brometinilciclohexanolul. Din indicaţiile literaturii de specialitate rezultă că etinilciclohexanolul, carbamatul şi derivatul său bromurat prezintă unele avantaje faţă de alţi alcooli acetilenici.

Etinilciclohexanolul, ca şi alţi alcooli acetilenici, se poate prepara după unul din procedeele generale:

Derivatul metalic al acetilenei se tratează cu compusul carbonilic în amoniac lichid sau în eter [4, 14].



La acelaşi rezultat se ajunge prin interacţiunea compusului organomagnezian cu compusul carbonilic [12]:

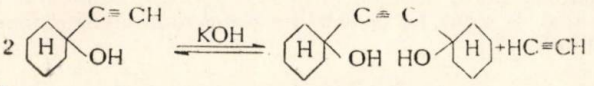


Cel mai comod procedeu pentru obţinerea etinilciclohexanolului [1, 2, 8—11] constă în tratarea compusului carbonilic cu acetilenă sub acţiunea catalitică a hidroxidului de potasiu (reacţia Favorsky). Mecanismul acestei reacţii a fost studiat de mai mulţi autori [5, 9, 10] şi el decurge prin intermediul acetilurii de potasiu după reacţiile :

$$HC\equiv CH + KOH \rightleftharpoons HC\equiv CK + H_2O$$

$$>C=O + HC\equiv CK \longrightarrow >C(OK)(C\equiv CH)$$

Prima reacţie are caracter de echilibru; în consecinţă, reacţia se va deplasa spre dreapta cu creşterea concentraţiei de acetilenă. Din studiile lui W. Reppe [11], reiese că alcaliile catalizează trecerea etinilciclohexanolului în glicol şi invers

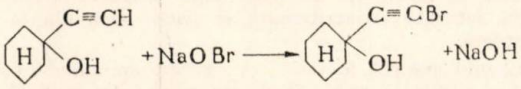


Mărirea concentraţiei de acetilenă faţă de compusul carbonilic previne şi formarea glicolului.

Aceste condiţii se pot realiza prin utilizarea de solvenţi cît mai buni pentru acetilenă, volume mari de solvent, temperatură scăzută sau presiune. Experimentînd mai mulţi solvenţi — benzen, dietilformal, dibutileter, dimetilformal, dimetilacetalul acetaldehidei, dioxan, diizopropilformal — am ajuns la concluzia că dimetilformalul, uşor de preparat cu randamente bune, dă rezultate optime. Pentru a mări concentraţia acetilenei în acest solvent, am utilizat efectul presiunii (5—7 at), cînd solubilitatea este de circa 3 ori mai mare decît solubilitatea la —20°C şi 1 at. Pentru purificarea etinilciclohexanolului de ciclohexanona nereacţionată, am spălat soluţia brută de etinilciclohexanol cu soluţie de bisulfit de sodiu după care produsul a fost distilat în vid. Hidroxidul de potasiu este catalizatorul specific reacţiei Favorsky; ea nu are loc în prezenţa hidroxidului de sodiu, dar—după cum a rezultat din experienţele noastre — un amestec echimolecular de hidroxid de potasiu şi hidroxid de sodiu dă aceleaşi rezultate.

Etinilciclohexanolul (p.t. 30—31°C) se administrează în capsule gelatinoase sau în soluţii, ceea ce constituie un oarecare dezavantaj. Derivaţii săi, brometinilciclohexanolul (p.t. 55—56°C) şi etinilciclohexilcarbamatul (p.t. 96—98°C) sînt solizi la temperatura obişnuită şi se pot condiţiona în comprimate dragefiate. În studiul nostru ne-am ocupat şi de obţinerea acestor derivaţi.

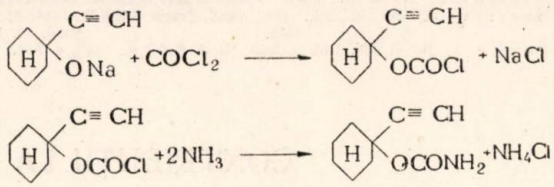
Brometinilciclohexanolul. Pentru prepararea acestui produs literatura [3, 13] indică bromurarea etinilciclohexanolului, în soluţie de eter de petrol, cu brom în soluţie alcalină. Din experienţele noastre am constatat că se pot obţine aceleaşi rezultate



utilizînd o soluţie de hipoclorit şi bromură de sodiu.

Etinilciclohexilcarbamatul. Literatura pentru prepararea carbamaţilor alcoolilor acetilenici terţiari este destul de restrînsă, iar aplicarea metodelor generale pentru obţinerea carbamanţilor, la alcoolii acetilenici terţiari, nu dă rezultate [6]. Utilizînd clorocarbonatul de fenil cu care s-au obţinut unele rezultate în cazul altor alcooli acetilenici terţiari [6] n-am reuşit să obţinem carbamatul etinilciclohexanolului; procedeul cu clorura de carbamil [7] nu a fost experimentat.

Noi am preparat etinilciclohexilcarbamatul prin tratarea unei soluţii toluenice de fosgen cu combinaţia sodată a etinilciclohexanolului şi transformarea ulterioară a clorocarbonatului de etinilciclohexanol cu amoniac gazos după schema următoare :



Produşii prezentaţi mai sus au fost studiaţi comparativ din punct de vedere farmacologic, ajungîndu-se la concluzia că nu sînt deosebiri esenţiale în ce priveşte activitatea lor hipnotică şi sedativă.

Partea experimentală

Dimetilformalul. Într-un balon de 6 l prevăzut cu agitare, termometru şi refrigerent ascendent, se introduc 1 000 g paraformaldehidă, 2 600 g alcool metilic, 60 ml acid clorhidric concentrat şi sub agitare, se adaugă în porţiuni 1 000 g clorură de calciu. După 2 ore de încălzire la reflux se distilă dimetilformalul direct din balonul de reacţie şi se usucă pe hidroxid de sodiu obţinîndu-se 2 330 g produs anhidru. Randament 92%.

Etinilciclohexanolul. S-a lucrat într-o autoclavă basculantă cu capacitatea de un litru, prevăzută cu dispozitiv pentru adăugarea lichidului sub presiune, cu manometru şi ventil de reţinere interpus între autoclavă şi bomba de acetilenă. În autoclavă se introduc 80 g hidroxid de potasiu pulbere (sau un amestec de 25 g hidroxid de sodiu şi 40 g hidroxid de potasiu) şi 500 ml dimetilformal. După închiderea autoclavei şi purjare cu azot, se introduce acetilenă pînă cînd presiunea atinge 5—7 at. Se agită 30 de minute, după care se adaugă 98 g ciclohexanonă în timp de 3 ore. După descompunerea masei de reacţie cu apă răcită, se separă stratul de solvent, se distilă pe baia de apă, iar reziduul se spală cu soluţie de bisulfit de sodiu. Etinilciclohexanolul se distilă în vid prinzînd fracţiunea 82—83°C şi 20 mm col Hg. Rezultă 93 g (randament 75%).

Brometinilciclohexanolul. Într-un balon de 1,5 l prevăzut cu agitare mecanică, termometru şi pîlnie de adăugare, se introduc 350 g soluţie hidroxid de sodiu 12%, 32 g bromură de sodiu şi la 0°C se adaugă 144 g soluţie hipoclorit de sodiu 13%. După o jumătate de oră se adaugă o soluţie de 25 g etinilciclohexanol în 200 ml eter de petrol şi se agită 6 ore la temperatura camerei. Stratul de solvent se separă, se distilă eterul de petrol la presiunea obişnuită, apoi brometinilciclohexanolul în vid (12 mm col Hg, 113—114°C). Se obţin 34,5 g brometinilciclohexanol cu p.t. 55—56°C (randament 84%).

Etinilciclohexilcarbamatul. Într-un balon de 2,5 l prevăzut cu agitare, termometru, refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare, se pulverizează 25 g sodiu metalic în 1 800 ml toluen după care se adaugă, sub bună agitare şi la o temperatură mai mică de 40°C, 120 g etinilciclohexanol dizolvat în 200 ml toluen. Se continuă agitarea o oră şi masa de reacţie obţinută se adaugă în porţiuni, sub agitare, peste o soluţie de 200 g fosgen în 2 000 ml toluen menţinînd temperatura în jur de 0°C. În suspensia obţinută mai sus se barbotează amoniac uscat pînă la saturare. Se filtrează şi precipitatul se spală cu toluen. După distilarea toluenului, reziduul se distilă în vid la 3 mm col Hg şi 118—122°C.

Bibliografie

1. Bergmann E. şi col., J. Appl. Chem. 1953, *3*, 39.
2. Berlin A., Sokolova L., Jurn. Obscei Himii S.S.S.R. 1954, *24* 1874.
3. Billimoria J. D., Journ. Chem. Soc. 1953, 2626.
4. Chaco M., Iyer B., Current Sci. India 1953, *22*, 240. C.A. 1954, 2614.

5. Gverdtiteli J. M., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 1953, *5*, 861.
6. Lamore W. M. Mc. şi col., J. Org. Chem. 1955, *20*. 1379.
7. Logemann W., Il Farmaco, Ed. Sci. 1953, *8*, 406.
8. Nazarov J. N. şi col., Jurn. Obscei Himii S.S.S.R. 1953, *23*, 1900.
9. Nazarov J. N. şi col., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. 1956, *8*, 960.
ibid, 1956, *11*, 1370.
10. Petrov A. D. şi col., Dok. Akad. Nauk S.S.S.R. 1953, *4*, 857.
11. Rappe W., „Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie de Acetylens und Kohlenoxyds" 1949, S. 56, Berlin.
12. Schulte K. E., Hanssen D., Arch. Pharm. 1957, *2*, 97.
13. Strauss F. şi col., Ber. 1930, *63*, 1868.
14. Takeshima T., J. Sci. Research Inst. (Tokyo) 1954, *48*, 103.
15. Wolf V., Stille G., Arzneim. Forsch. 1957, *2*, 85.

CONTRIBUŢII LA SINTEZA BETA-ALANINEI

M. Kircz, V. Voinescu şi E. Hendler

Beta-alanina este singurul beta-aminoacid de importanţă biologică, fiind componentul acidului pantotenic.

Încă de la descoperirea acestei vitamine, sinteza beta-alaninei, a constituit o problemă interesantă pentru mulţi cercetători.

Existau multiple metode de sinteză în laborator a beta-alaninei, ca de exemplu: din succinimidă prin degradarea Hoffman [1] sau pornind de la acidul alfa-bromo-propionic prin reacţia lui Delépine [2] sau Gabriel.

Pe scară industrială beta-alanina a fost preparată prin reducerea esterului sau acidului cianacetic [4]:

$$NH-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2} H_2N-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$$

Hidrogenarea grupei nitrilice este dificilă, fapt semnalat de Paul Ruggli şi A. Businger [3].

Substanţa pură s-a obţinut numai în prezenţa catalizatorului de platină, lucrînd la o presiune de 40 at în mediu de acid acetic şi la temperatura camerei.

Cu nichel Raney s-a obţinut randament satisfăcător numai la temperaturi de 80—100°C şi la presiune de 100 at.

Mai interesante sînt metodele de sinteză a beta-alaninei care au la bază acrilonitrilul, esterul acrilic sau acrilamida.

Dubla legătură a acrilonitrilului, sau a derivaţilor lui amintiţi mai sus, este extrem de reactivă.

În prezenţa catalizatorilor, cum ar fi bazele cuaternare, dubla legătură a acrilonitrilului adiţionează deosebit de uşor reactanţi nucleofili, după schema:

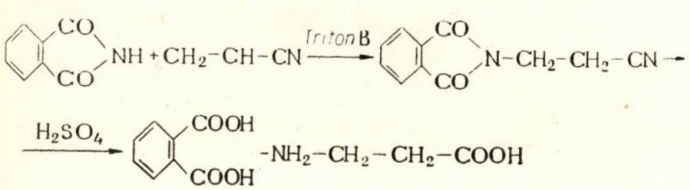
$$HX + CH_2=CH-CN \longrightarrow X-CH_2-CH_2-CN$$

HX *poate să fie*: $-NH_3$; $-C_6H_5(CO)_2NH$; $-H-CO-NH_2$

Prin hidroliza acidă a produsului rezultat prin cianoetilare se obţine beta-alanină.

Sinteza beta-alaninei prin cianoetilarea ftalimidei în prezenţa bazelor cuaternare ca trimetilbenzilhidroxid de amoniu (Triton B) sau trimetilfenilhidroxid de amoniu (Triton) a fost descrisă de mai mulţi autori [6, 7, 8].

S-a studiat posibilitatea de a prepara beta-alanină pe scară industrială după o variantă a metodei de cianoetilare a ftalimidei după schema:



În urma unui studiu al parametrilor şi al condiţiilor optime de reacţie am obţinut randamente de 95% la prima fază şi 50—55% la hidroliză.

Dezavantajul metodei constă în utilizarea ftalimidei ca materie primă. Lucrînd cu anhidridă ftalică şi beta-aminopropionitril s-au ivit alte greutăţi (temperaturi ridicate, prepararea beta-aminopropionitrilului).

Cea mai convenabilă este metoda care foloseşte ca substanţă de plecare acrilamidă. Prin policondensarea acesteia şi prin hidroliza acidă a polimerului se obţine beta-alanină cu un randament bun. Această metodă a fost descrisă într-un brevet al lui Albert Matlack [7]. Autoru efectuează policondensarea acrilamidei în prezenţa catalizatorului terţ-butilat de sodiu, iar la hidroliza polimerului utilizează acid sulfuric 50%.

$$CH_2=CH-CONH_2 \xrightarrow{\text{Terţ BuNa}} CH_2=CH-CO-NH-CH_2-$$

$$-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH \xrightarrow{+H_2SO_4} NH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

Această reacţie este o policondensare şi se caracterizează prin faptul că are loc treptat. Se poate considera ca o cianoetilare multiplă în care reactivitatea acrilamidei este independentă de greutatea moleculară a reactantului nucleofil la care se leagă.

Scopul cercetărilor a fost studierea condiţiilor optime pentru această sinteză.

S-a preparat acrilamida prin hidroliza parţială a acrilonitrilului cu acid sulfuric 80% la temperatura de 100°C în prezenţa unui inhibitor de polimerizare ca hidrochinonă.

Prelucrarea sulfatului acrilamidei a constituit o problemă dificilă. Neutralizarea acidului sulfuric în mediu apos cu CaO nu a dat o acrilamidă de puritate satisfăcătoare, iar separarea acrilamidei din soluţia apoasă în cantităţi mari a dus la pierderi.

S-a încercat neutralizarea acidului sulfuric prin barbotare de NH_3 gazos în amestecul de sulfat de acrilamidă şi metanol, la temperatura de 30°C. Sulfatul de amoniu s-a îndepărtat prin filtrare. Prin concentrare în vid a soluţiei metanolice s-a obţinut cu randament slab, acrilamidă de culoare roşie închisă, parţial polimerizată.

Neutralizarea sulfatului acrilamidei în soluţie apoasă, cu NH_3 gazos, elaborată de Webb şi Carpenter [18] se bazează pe faptul că solubilitatea în apă a sulfatului de amoniu la temperatura de 50°C şi în prezenţa unei cantităţi mari de acrilamidă scade, putîndu-se astfel separa aproape cantitativ de acrilamidă prin filtrare. Prin răcire puternică (—10°C) filtratul apos depune acrilamida. Avantajul acestei metode constă în faptul că ea poate sta la baza unui proces continuu de fabricaţie deoarece după filtrarea acrilamidei, soluţia saturată cu acrilamidă se poate recircula la şarja următoare.

Utilizînd această metodă s-a obţinut acrilamidă cu randament mediu de 65%. Puritatea substanţei variază de la şarjă la şarjă. După trei şarje consecutive apa mumă a devenit vîscoasă datorită polimerilor formaţi şi nu s-a mai putut refolosi. Prin concentrarea acesteia s-a obţinut o acrilamidă impurificată cu polimeri a cărei separare a constituit o problemă dificil de rezolvat.

Deficienţele metodei sînt următoarele:

1. La filtrarea sulfatului de amoniu şi spălarea lui de resturile de solvent reţinute se utilizează alcool metilic.

2. Acrilamida obţinută este impurificată cu sulfat de amoniu.

3. În timpul neutralizării în soluţie apoasă are loc polimerizarea parţială a acrilamidei. Polimerul format este solubil în apă şi îngreunează cristalizarea acrilamidei.

4. Acrilamida obţinută nu este suficient de pură pentru policondensare, aşa cum s-a dovedit în cursul cercetărilor noastre la faza următoare.

Urmărind evitarea celor de mai sus am încercat neutralizarea în mediu de butanol. Solubilitatea acrilamidei în butanol este mai scăzută decît în apă sau alcool metilic, iar sulfatul de amoniu este insolubil în acest solvent. După filtrarea sulfatului de amoniu, spălarea acestuia se face tot cu butanol. Soluţiile de spălare, după o anumită saturare, se recirculă pentru neutralizare. Prin acest procedeu s-a reuşit mărirea pînă la 5 sau 6 a numărului experienţelor consecutive.

Randamentul total la neutralizarea în butanol este de 70—77%. Acrilamida obţinută are o puritate de 95—99%, este de culoare albă, lipsită de polimeri şi se poate utiliza la policondensare fără a mai fi purificată.

Am încercat policondensarea acrilamidei cu metilat de sodiu drept catalizator.

Prin încălzirea monomerului la 70°C în prezenţa catalizatorului, temperatura interioară s-a ridicat brusc la 135°C, reacţia de polimerizare fiind exotermă. Poliamida este o substanţă amorfă sfărîmicioasă, uşor solubilă în apă. Polimerizarea depinde de puritatea monomerului. Cu un monomer impur polimerizarea are loc numai parţial, temperatura de reacţie (135°C) se atinge numai prin încălzire îndelungată, iar produsul obţinut este vîscos şi impur. În acest caz se obţine la hidroliza polimerului o cantitate apreciabilă de acid acrilic.

Am încercat înlocuirea catalizatorului metilat de sodiu cu o bază cuaternară a trimetilbenzilhidroxid de amoniu. Acrilamina pură încălzită cu Triton B la 70°C a reacţionat vehement temperatura amestecului s-a ridicat brusc la 200°C, iar polimerul format s-a întărit la temperatura aceasta.

Acrilamina impură s-a comportat la fel ca şi în cazul metilatului de sodiu. După hidroliza polimerului s-a obţinut beta-alanină cu un randament de 65—68%.

Am experimentat utilizarea hidroxidului de sodiu pulverizat în locul catalizatorului de bază cuaternară. În acest caz reacţia a avut loc brusc, temperatura ridicîndu-se de la sine la 220°C, unde s-a menţinut 1—2 minute. S-a observat şi descompunerea parţială a produsului, indicată de amoniacul degajat.

Poliamida formată a fost identică cu cea obţinută din acrilamidă pură cu catalizatorul de metilat de sodiu şi Triton B.

Prin hidroliza cu acid sulfuric 50%, urmată de neutralizare cu hidroxid de bariu, s-a obţinut beta-alanină cu p.t. 195°C şi cu un randament de 65—68%.

Partea experimentală

Prepararea acrilamidei. Se introduc în balonul de reacţie 196 g acid sulfuric 80% şi puţină hidrochinonă. Se încălzeşte pe baie de apă pînă cînd acidul atinge 60°C. Se îndepărtează baia de apă şi se adaugă din pîlnia de picurare sub agitare, 106,12 g acrilonitril (2 moli). Adăugarea acrilonitrilului se face astfel încît temperatura interioară să nu depăşească 80°C. Se încălzeşte apoi amestecul de reacţie, sub agitare, treptat, la 90—100°C, menţinînd această temperatură circa 45 min.

Amestecul de reacţie se transvazează apoi într-un pahar, se diluează cu circa 400 ml butanol şi se barbotează amoniac pînă la *p*H = 7. Se filtrează sulfatul de amoniu la circa 50°C. Din filtrat, prin răcire cu gheaţă şi sare se depune acrilamida. Se filtrează, se spală cu alcool butilic răcit, iar filtratul se foloseşte ca diluant la şarja următoare.

Se execută în serie încă 4 şarje de acrilamidă plecînd de la aceeaşi cantitate de acrilonitril şi utilizînd de fiecare dată, ca diluant la neutralizare, soluţia butanolică de la şarja anterioară.

Din cele 5 şarje se obţin în total 505 acrilamidă cu p.t. 83—84°C cu puritatea peste 95%.

Prepararea beta-alaninei. *A.* Într-un balon de 2000 ml se introduc 100 g (1,52 moli) acrilamidă, 8 g (0,2 moli) hidroxid de sodiu pulverizat şi 0,05 g hidrochinonă. Se încălzeşte amestecul de reacţie pe baia de apă pînă la 70°C şi se îndepărtează baia; peste 1—2 minute începe polimerizarea. Temperatura se ridică brusc la 220°C, masa de reacţie se umflă, apoi se întăreşte. După răcire se dizolvă în 400 ml acid sulfuric 50% şi se refluxează timp de 3 ore.

Se neutralizează apoi cu hidroxid de bariu la *p*H = 7. Se filtrează sulfatul de bariu şi se spală pe filtru cu apă fierbinte. Soluţiile unite se decolorează cu cărbune şi se concentrează la volum mic. Se adaugă apoi alcool metilic pentru a precipita beta-alanina. Se obţin 79 g beta-alanină cu p.t. = 195°C. Randament 65%.

Policondensarea în prezenţă de Triton B se conduce în acelaşi mod, utilizînd la 100 g acrilamidă 30 ml soluţie alcoolică Triton B de circa 30%. Se obţin rezultate identice.

Bibliografie

1. * * *: Belki (Proteine) II, 321, 437, Moscova, 1956.
2. * * * Sintezî organiceschih preparatov. II.
3. Ruggli P. şi Businger, A. Helv. Chim, Acta *25*. 35—39, 1942.
4. Rodionov V. M. şi Jartseva, N. G. Bull. Acad. U.R.S.S. 251—55, 1949.
5. Jdanov E. S. şi colab., Trudî vsesoiuzn naucin. issl. vitamin Inst. V, 30, 1954.
6. B. P. 627—816 C.A. 50, 3012, 1956.
7. Matlach, A. U.S. 2.672.480 C.A. *49*, 3244, 1955.
8. Webb- Carpenter, U.S.P. 2.753.375.

CONSIDERAŢII ASUPRA PREPARĂRII 3-DIMETILAMINOPROPANOLULUI

N. Wassermann şi L. Cuiban

În cadrul cercetărilor pentru stabilirea procesului tehnologic „Clordelazin" (Largactil N.D.) prepararea 3-dimetilaminopropanolului a ridicat unele probleme interesante atît din punct de vedere chimic, cît şi tehnologic.

În literatură se descriu trei metode de preparare a acestui aminoalcool.

1. Prin condensarea trimetilenclorhidrinei cu dimetilamina [1—4].

2. Prin reducerea Bouveault-Blanc a esterilor acidului beta-dimetilaminopropionic [6] şi

3. Prin condensarea alcoolului alilic cu dimetilamină în prezenţa hidroxidului de sodiu [6].

În [6], se descrie sumar condensarea dimetilaminei cu alcoolul alilic (raport molar 1 : 2) în prezenţa unui echivalent molar de hidroxid de sodiu fulgi, sub agitare 20 ore la 120°C.

Autorii nu fac nici o menţiune în legătură cu reacţiile secundare ce ar avea loc şi nu fac nici un fel de consideraţii asupra mecanismului reacţiei.

Studiul tehnologic al acesteia a fost făcut de noi cu deosebită atenţie, întrucît la probele preliminarii s-au înregistrat explozii ca urmare a creşterii accidentale a temperaturii la 130—140°C.

În cursul cercetărilor sistematice făcute pentru stabilirea parametrilor optimi s-au făcut următoarele observaţii:

1. O dată cu consumarea dimetilaminei în reacţie, presiunea ar fi trebuit să scadă continuu şi în orice caz nu ar fi trebuit să fie mai mare de 23 at, corespunzătoare presiunii de vapori a reactanţilor la 120°C.

Or, se constată că presiunea creşte continuu atingînd la sfîrşitul reacţiei valori relativ mari, funcţie de coeficientul de umplere al autoclavei (60—65 at la o umplere de 2/3), ceea ce denotă degajarea unui gaz dintr-o reacţie secundară paralelă.

Scăzînd temperatura de reacţie la 115, 110, 105 şi 100°C la diferite probe, degajarea de gaz este din ce în ce mai

puțin marcată dar, în ultimul caz, randamentul în aminoalcool scade mult.

Pe de altă parte, cum s-a mai spus, creșterea temperaturii duce la creșteri foarte mari de presiune, în caracter exploziv.

Analiza gazului a arătat că nu conține decît urme de amine (dimetilamina și aminoalcool) și că este constituit în cea mai mare parte din hidrogen.

2. Prelucrarea produsului brut de condensare a permis izolarea de mici cantități de *N, N,* dimetilalilamină p.f. = = 64—65°C. Picrat: p.t. 98—100°C.

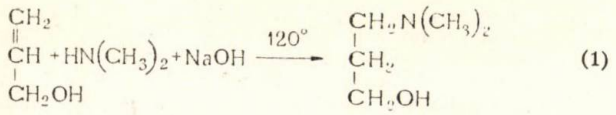
3. Prelucrarea rapidă a masei reziduale din autoclavă în două cazuri în care reația a fost deosebit de violentă (temp. 140°C) a permis izolarea de cantități remarcabile de acroleină identificată prin reacția cu ortodianisidina, prin semicarbazona p.t. 170—171°C și 2,4-dinitrofenilhidrazona p.t. = 164— — 165°C.

Prezența constantă a rășinilor, în toate probele, ar putea fi explicată prin polimerizarea acroleinei produsă de reacția secundară în mediu puternic alcalin, în condiții atît de energice.

4. Reacția nu decurge decît cu reactanți practic anhidri. În prezența apei condensarea nu are loc.

Încercînd să dăm o explicație acceptabilă pentru faptele experimentale constatate, credem că putem face următoarele considerații asupra mecanismului de reacție eventual.

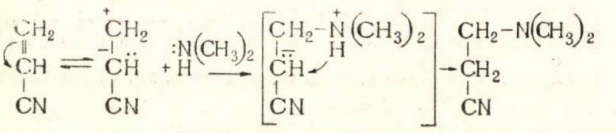
Reacția chimică ce ne interesează este următoarea:



(1)

și la prima vedere poate fi considerată cu totul analogă adiției în beta a aminelor la nitrilul acrilic, binecunoscuta cianoetilare.

La aceasta se admite că sub influența efectelor — E și — I ai grupei cian, electronii π ai dublei legături suferă o deplasare electromeră spre grupa — CN, rezultînd un ion bipolar la care se adiționează dimetilamina prin electronii neparticipanți ai atomului de azot.



(I) (II)

După cum se vede, motorul reacției îl constituie deplasarea electronilor π, întrucît dubla legătură, izolată, este insensibilă față de reactanții nucleofili.

În cazul alcoolului alilic în locul — CN găsim — CH_2OH și în lumina acelorași concluzii teoretice situația este cu totul alta.

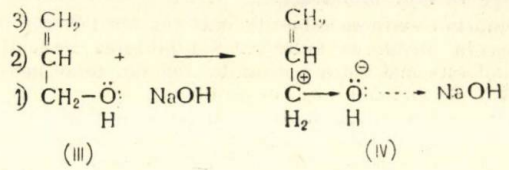
Într-adevăr, hidroxidul are un efect electromer + E puternic și doar un slab efect — I; deplasarea electromeră nu mai are loc și deci nici adiția.

În concordanță cu acest fapt alcoolul alilic nu reacționează cu aminele oricît de bazice, în lipsa agenților de condensare alcalini, în timp ce acrilonitrilul se condensează cu ușurință.

Considerăm esențială acțiunea hidroxidului de sodiu, utilizat conf. [6] într-un raport molar 1 : 1 față de amină. Scăderea cantității de NaOH, duce aproximativ la o scădere proporțională a randamentului în 3-dimetilaminopropanol.

1. Analog cu hidratarea (adiția 1, 2, 3,5 etc. mol H_2O), NaOH este „solvatat" de hidroxidul alcoolului alilic. Această solvatare este reală întrucît amestecul unui mol de NaOH cu un mol de alcool alilic anh. este însoțită de un efect termic cu totul analog hidratării.

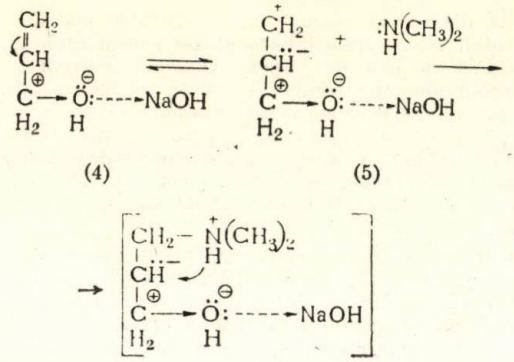
Atomul de oxigen al hidroxilului alcoolic de „solvatare" are astfel o pereche de electroni neparticipanți deplasați spre cationul Na^+, ceea ce provoacă o decuplare parțială a întregii grupe — OH, respectiv a electronilor de legătură cu atomul de carbon:



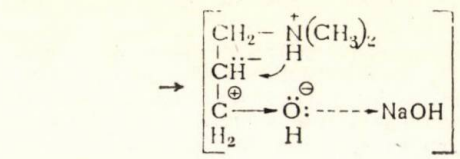
(III) (IV)

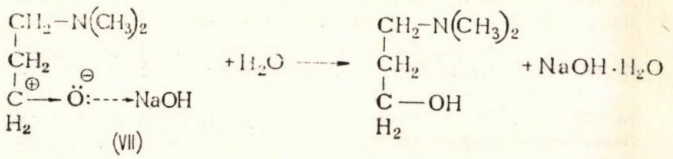
respectiv apariția unei semisarcini negative la atomul de oxigen și a unei semisarcini pozitive la C_1.

În aceste condiții revine analogia cu cianoetilarea, deplasarea electronilor π ai dublei legături fiind naturală spre polul pozitiv format la C_1. În continuare dimetilamina se leagă în același fel, iar migrarea protonului duce la (VII):



(4) (5)





(VII)

Diluarea cu apă în exces duce la desfacerea complexului (VII) și la liberarea 3-dimetilaminopropanolului.

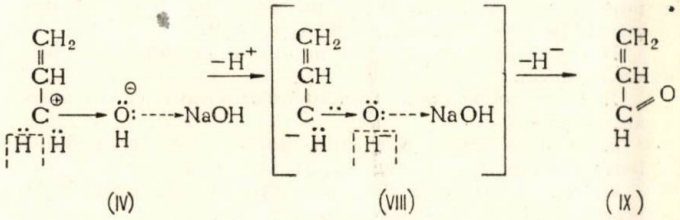
Faptul că în prezența apei reacția nu are loc este de asemenea în sprijinul acestei concepții.

Efectul apei nu este anticatalitic. În prezența a 5—10% apă reacția are loc, dar randamentele sînt mult mai scăzute.

În prezența unui mol de apă sau mai mult, reacția este inhibată din cauză că NaOH hidratat nu mai poate lega — OH alcoolic.

2. Prezența semisarcinei pozitive la C_1 din complexul (IV) trebuie să provoace o labilizare a celor doi atomi de hidrogen legați de acest atom prin deplasarea electronilor de legătură spre polul pozitiv format.

Această labilizare explică reacția de dehidrogenare care are loc, respectiv proveniența hidrogenului gaz și a acroleinei, după reacția:



(IV) (VIII) (IX)

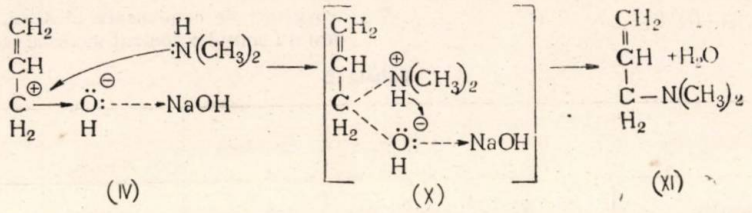
probabil protonul este cuplat de OH^- iar ionul de hidrură de Na^+ formînd NaH. Hidroliza acesteia produce hidrogenul molecular.

Energia de activare asemănătoare pentru reacțiile A și B s-ar datori faptului că ambele necesită același motor, decu-

plarea sarcinilor între C_1 și OH. Se constată însă că peste 120°C începe să predomine reacția B.

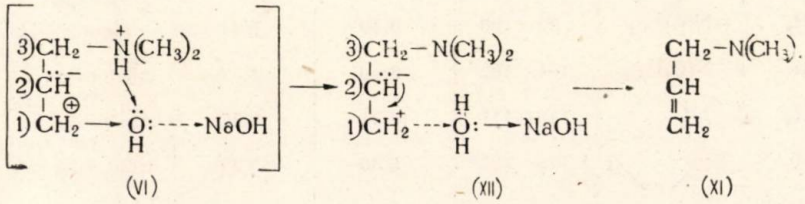
3. Explicarea formării dimetilalilaminei poate fi dată prin două reacții.

Prima ar fi analogă aminolizei și ar implica legarea electronilor neparticipanți la semisarcina pozitivă de la C_1, urmată de cedarea protonului către —OH:



(IV) (X) (XI)

A doua ar implica migrarea protonului de la complexul (VI) nu la sarcina negativă de la C_2, ci la sarcina negativă a oxigenului decuplat:



(VI) (XII) (XI)

Electronii π de la C_2 atrași de sarcina pozitivă întreagă de la C_1 migrează formînd o dublă legătură între C_1 și C_2. Dimetilalilamina formată nu diferă cu nimic de (XI) din punct de vedere structural.

Ipoteza prezentată mai sus explică oarecum unitar reacțiile *A*, *B*, *C* și *D* și subprodusele obținute, însă trebuie să ținem seamă că nu se bazează decît pe observații calitative.

De aceea prezentăm concluziile, doar ca un punct de plecare în discuția problemei.

Bibliografie

1. Shapiro D., J. Org. Chem. 1949, *14*, 839–48.
2. Preobranjensky N. A., J. Obscei Himii, 1951, *21*, 570.
3. Daukova T. E., J. Obscei Himii, 1951, *21*, 571–4.
4. Mudjoian A. L., J. Obscei Himii, 1946, *16*, 756.
5. Wohlgemuth A., Bull. Soc. Chim. Fr. 1914, *15*, 701.
6. Kirides L. P., J. Am. Chem. Soc. 1950, *72*, 747.

SINTEZE DE MEDICAMENTE DIN SERIA FENOTIAZINEI

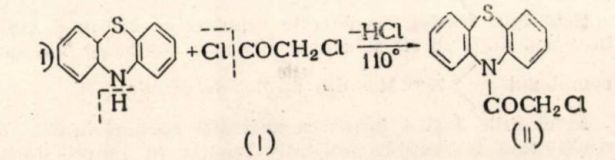
N. Wassermann, M. Ionescu, L. Cuiban, T. Panaitescu, M. Gheorghiu și C. Arhip

Derivații de fenotiazină constituie una din noile clase de substanțe a căror sinteză și cercetare farmacodinamică sistematică a prilejuit descoperirea unor medicamente deosebit de valoroase.

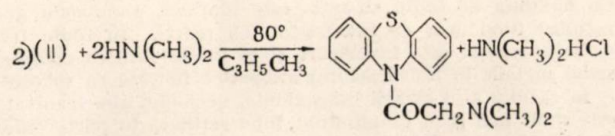
În cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice cercetările noastre au avut de scop stabilirea metodei optime de preparare și punerea la punct în fază laborator și pilot a proceselor tehnologice pentru principalele medicamente din această clasă: Acylantin (Histantin N.D.), Alergan (Fenergan N.D.) și Clordelazin (Largactyl N.D.). Prepararea celorlalți derivați descriși în prezenta lucrare au constituit, în special, materialul unui studiu farmacodinamic.

Primele noastre cercetări au urmărit stabilirea procesului tehnologic pentru prepararea 10 (2'dimetilaminoacetil) — fenotiazinei Acylantinul sintetizat de Dahlbom [1] și cunoscut în țara noastră sub denumirea comercială de „Histantin" Chinoin (Fabricat în R.P.U.) și este indicat în turburări alergice, mai ales la copii, distingîndu-se printr-o toxicitate redusă și lipsa oricărui gust neplăcut.

Procesul tehnologic a fost stabilit după următoarea schemă de reacție:



(I) (II)



(III)

Condensarea fenotiazinei cu clorura de cloracetil s-a făcut în toluen la reflux [1], echilibrul reacției fiind deplasat prin îndepărtarea HCl degajat. Este necesară utilizarea unei fenotiazine purificată prin sublimare, pentru evitarea formării de rășini și a unui toulen anhidru. După îndepărtarea toluenului și a clorurii de cloracetil în exces prin distilare în vid, produsul de reacție se recristalizează din alcool etilic.

Reacția dintre dimetilamină și cloracetil fenotiazină se execută în toluen sau în acetonă la 80—90°C. Utilizîndu-se 2 moli amină, HCl rezultat din reacție este îndepărtat prin formarea clorhidratului de dimetilamină care precipită.

Manipularea cloracetil fenotiazinei trebuie făcută cu atenție fiind un produs iritant.

Din filtratul toluenic se extrage 10 (2'dimetilaminoacetil)-fenotiazina cu acid clorhidric diluat, se reprecipită baza cu hidroxid de sodiu și se recristalizează din alcool etilic.

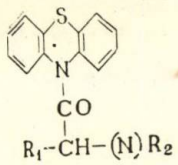
În condițiile stabilite se obține un produs deosebit de pur cu p.t. = 148,5—149°C, de puritate mai mare de 99,5%, cu un randament global de 75%.

Înlocuind clorura de cloracetil cu clorură de beta clorpropionil sau cu clorura de alfa-brompropionil, în condițiile arătate mai sus, se obțin următoarele 10 haloacilfenotiazine:

Tabela 1

Nr. crt.	10-Haloacil-fenotiazina	p.t. °C	Recrist. din:
1	10 (2'cloroacetil)-fenotiazina	115,5—117	Alcool etilic 95°
2	10 (2'bromopropionil)-fenotiazină	148—149	Alcool etilic 95°
3	10 (3'cloropropionil)-fenotiazină	142—143	Alcool metilic

Condensarea acestor 10-haloacil-fenotiazine cu amine secundare a dus la prepararea seriei de dialchilaminoacil-fenotiazine prezentate în tabela 2.



În concordanţă cu aceste considerente alchilarea fenotiazinei decurge cu viteză satisfăcătoare, la 150°C, în ortodiclorbenzen sau, în absenţa oricărui solvent, la 180°C [2]. (Din cauza temperaturii ridicate se formează însă răşini în cantitate remarcabilă).

Mobilizarea protonului prin utilizarea catalizatorilor de tip Friedel Crafts nu este posibilă din cauza numeroaselor reacţii secundare ce au loc (de ex. alchilări la ciclurile benzenice adiacente).

Agenţii de condensare alcalini, reacţionînd cu fenotiazina, dau un complex ionizat al cărui cation este capabil să cupleze

Tabela 2

Nr. crt.	10 (Dialchilaminoacil)-fenotiazine	R_1	(N) R_2	p. t bază	N%		Recrist. din :
					Teorie	Găsit	
1	10 (2'dietilaminoacetil)-	H	$-N(C_2H_5)_2$	58—59	8,96	8,85	Eter de petrol 30—50°
2	10 (2'piperidilacetil)-	H		164—165	8,64	8,72	Alc. etilic 95°
3	10 (2'morfolilacetil)-	H		141—142	8,60	8,56	Benzină uşoară 50—60°
4	10 (2'dimetilaminopropionil)-	CH_3	$-N(CH_3)_2$	99—100	9,40	9,44	idem
5	10 (2'dietilaminopropionil)-	CH_3	$-N(C_2H_5)_2$	101—102	8,60	8,52	Alc. etilic 95°
6	10 (2'piperidilpropionil)-	CH_3		110—111	8,34	8,27	Alc. etilic 60°
7	10 (2'morfolilpropionil)-	CH_3		123—125	8,30	8,25	Eter etilic

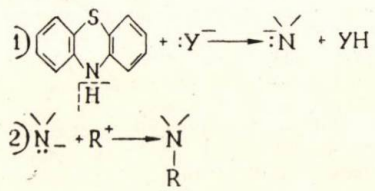
Cercetarea farmacodinamică a acestor substanţe, executată în cea mai mare parte în laboratorul de farmacologie al Facultăţii de Medicină generală din Bucureşti sub conducerea tov. prof. A. Teiltel a evidenţiat interesante activităţi spasmolitice şi de potenţializare a acţiunii anestezicelor şi hipnoticelor. Este de reţinut activitatea produselor 2 şi 6, primul urmînd a fi propus spre experimentare clinică sub denumirea de piperantin.

Trecerea la seria următoare, dialchilaminoalchil-fenotiazinele, s-a făcut în cadrul cercetărilor legate de procesul tehnologic al 10 (2'dimetilaminopropil)-fenotiazinei, alerganul (Fenergan N.D.).

Legarea unui rest alchil la atomul de azot din 10 este mult mai dificilă din următoarele considerente :

Atomul de hidrogen legat de azot în molecula fenotiazinei are o mobilitate relativ mare, probabil din cauza participării electronilor de legătură la orbitalul extins al sistemului.

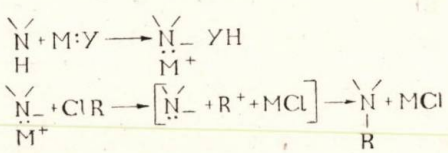
Este deci necesară captarea acestui proton de către un reactant nucleofil, anionul fenotiazinil rămas reacţionînd cu cationii prezenţi :



În cazul haloacil-fenotiazinelor prezentate mai sus reactantul nucleofil acceptor al protonului era ionul de Cl^-, deosebit de mobil, al clorurii acide. HCl format, gaz, era eliminat uşor din reacţie iar restul fenotiazinil reacţiona cu carbocationul acil ($R\text{-}CO^+$).

În cazul halogenurilor de alchil, mobilitatea clorului este mult mai mică decît la acil. În consecinţă disocierea într-un carbocation alchil şi anionul clor necesită o energie de activare mult mai mare, sau catalizatori electrofili de tipul halogenurilor de Al, Sn sau B.

clorul din restul alchil făcînd astfel posibilă formarea carbocationului reactiv conform schemei :



Principalii agenţi de condensare utilizaţi sînt :

Tabela 3

Nr. crt.	Agent de condensare	$\overset{\diagdown}{N}\!:\!M^+$	YH	Indicaţii literatură
1	Amidura de sodiu $NaNH_2$	$\overset{\diagdown}{N}\!:\!Na^+$	NH_3	[3]
2	Hidroxid de sodiu	$\overset{\diagdown}{N}\!:\!Na^+$	H_2O	[4], [5]
3	Butil litiu $CH_3(CH_2)_3Li$	$\overset{\diagdown}{N}\!:\!Li^+$	C_4H_{10}	[6]
4	Bromura de etil-magneziu	$\overset{\diagdown}{N}\!:\!Mg^+Br$	C_2H_6	[7]

Echilibrul acestei reacţii este deplasat cu atît mai mult în sensul dorit cu cît se scoate mai uşor compusul YH sau complexul $\rangle N^-\ M^+$ din mediul de reacţie.

În cazurile 3 şi 4 formarea unei hidrocarburi lipsită de reactivitate îndreaptă cantitativ reacţia în sensul dorit. Cu amidura de sodiu situaţia este similară, amoniacul gaz rezultat fiind uşor de îndepărtat din reacţie. În toate trei cazurile reacţia este favorizată şi de insolubilitatea complexului metalic în hidrocarbura aromatică folosită ca solvent.

În cazul 2 al utilizării hidroxidului de sodiu, apa rezultată este mult mai greu de eliminat, fiind reţinută în parte chiar de NaOH neintrat în reacţie, ca apă de hidratare.

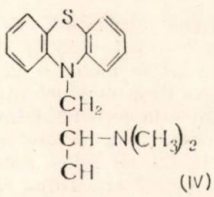
Din cauza dificultăţilor tehnologice şi a preţului de revenire ridicat, utilizarea butillitiului şi a reactivilor Grignard nu a fost luată în considerare decît pentru probe de laborator, orientative.

Din punct de vedere practic utilizarea amidurei de sodiu, după C h a r p e n t i e r [3] conduce la cele mai bune rezultate cu minimum de aparatură şi cu cel mai redus timp de reacţie (3—4 ore total). În prezenţa acestui agent reacţiile 1 şi 2 de mai sus decurg distinct. În prima fază se formează fenotiazina sodată, galben portocalie, insolubilă în toluenul sau xilenul folosit ca solvent şi se degajă amoniac gaz; în a doua fază, o dată cu picurarea clorurii de dialchilaminoalchil complexul colorat dispare precipitîndu-se NaCl albă.

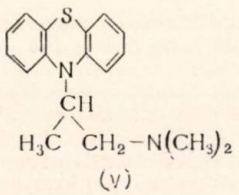
Totuşi, avînd în vedere că amidura de sodiu este produs de import, s-a dat o deosebită atenţie şi folosirii hidroxidului de sodiu. Indicaţii asupra utilizării acestui agent de condensare sînt date şi de S c i u k i n a şi c o l a b. în [5].

În procedeul stabilit de noi apa este îndepărtată ca azeotrop cu toluen, reacţia fiind terminată o dată cu culegerea cantităţii de apă teoretice. În funcţie de halogenura de dialchilaminoalchil utilizată randamentele sînt variate şi în general mai scăzute, decît în procedeul amidurii de sodiu din cauza descompunerilor acesteia la un timp de reacţie de 3—4 ori mai mare necesar eliminării totale a apei din reacţie (12—15 ore).

În cazul preparării 10 (2'dimetilaminopropil)-fenotiazinei (IV), alerganul, produsul de condensare, este format din doi izomeri în echilibru : (IV) în proporţie de 67% şi 10 (2'dimetilamino-1'metiletil)-fenotiazine (V) 33% :



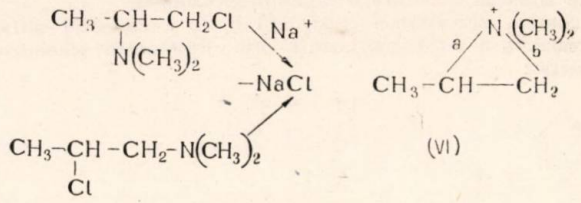
(IV)



(V)

indiferent dacă se pleacă de la 1-clor-2-dimetilaminopropan, de la 2-clor-1-dimetilaminopropan sau de la un amestec al lor.

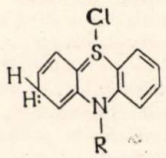
Explicaţia acestei acţiuni izomerizante, constatată şi în alte reacţii analoge ale 2-dimetilaminoclorpropanului cu derivaţi sodaţi cu amidură de sodiu [8], este următoarea : cei doi dimetilaminoclorpropani sub acţiunea ionului Na^+ din fenotiazina sodată trec în ionul de imoniu (VI) care reacţionînd cu anionul fenotiazinil dă amestecul de izomeri de mai sus rezultat prin desfacerea uneia sau celeilalte legături (*a*, *b*) din ciclu. Desfacerea legăturii *b* este favorizată steric, de unde proporţia neegală a izomerilor [9] :



(VI)

Amestecul brut de (IV) şi (V) a fost purificat prin trecere în clorhidraţi în soluţie apoasă conţinînd 1% SO_2, reprecipitare cu NaOH şi distilarea bazei din extractul benzenic. Se obţine astfel un randament de 85—88% amestecul celor doi izomeri baze, cu puritate mai mare de 99%.

Trecerea în clorhidraţi s-a executat după [10] în acetat de etil anhidru, în atmosferă de bioxid de carbon la rece. Se remarcă în special necesitatea evitării unui exces de HCl care provoacă formarea de cloruri de fentiazoniu, intens colorate :

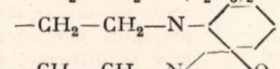
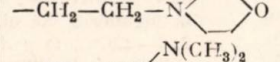
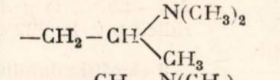
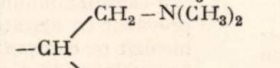
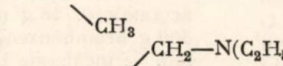
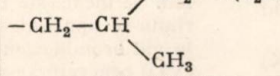


După filtrare, din amestecul de clorhidraţi se separă sarea izomerului (IV), prometazin HCl, prin recristalizare din trei părţi alcool etilic.

Izomerul (V) izolat din apele mume alcoolice a găsit o interesantă utilizare, propusă de colectivul nostru şi verificată experimental, ca mijloc eficace de protecţie împotriva arsurilor solare.

Utilizînd alte halogenuri de dialchilaminoalchil în prezenţa amidurii de sodiu în condiţii similare celor de mai sus s-au obţinut următoarele 10 (dialchilaminoalchil) — fenotiazine :

Tabela 4

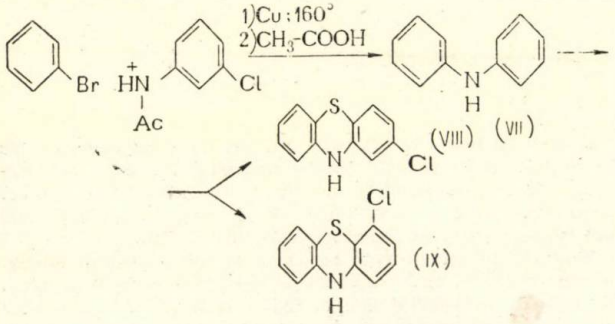
Nrt. crt.	Fenotiazina substituită în 10 cu	N—R	p.t. clorhidrat	N% teorie	N% găsit	Denumire
1	10(2'dimetilaminoetil)	$-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	201—202	10,38	10,34	
2	10(2'dietilaminoetil)	$-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	184—186	9,40	10,44	*
3	10(2'piperidinoetil)		165—166	9,05	9,08	
4	10(2'morfolinoetil)		194—195 oxalat	8,97	8,92	
5	10(2'dimetilaminopropil)		222—225	9,86	9,82	**
6	10(2'dimetilamino l'metiletil)		187—188	9,86	9,80	***
7	10(2'dimetilaminopropil)		210—211	8,97	8,90	
8	10(2'dietilamino l'metiletil)		160—162	8,97	8,96	
9	10(3'dimetilaminopropil)	$-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	181—182	9,86	9,82	****

*) Parkinofen (Diparcol N. D.) **) Allergan (Fenergan N.D.) ***) Isoalergan (Lergigan N.D.) ****) Delazin (Sparin N.D.)

Toţi aceşti produşi au fost preparaţi în laborator stabilindu-se procese tehnologice trecute în pilotare semiindustrială numai pentru 2, 5, 6 şi 9.

Ţinem să subliniem însă, în legătură cu aceste reproduceri toxicitatea clorurilor de dialchilaminoalchil utilizate şi în special acţiunea vezicantă a piperidilcloretanului.

Sinteza clordelazinei (Largactil N.D.) a necesitat sinteza prealabilă a 2-clorfenotiazinei prin următoarea schemă de reacţie:



Materia primă utilizată a fost clorhidratul metacloranilină respectiv produsul tehnic denumit Echtorange G.C. Base care s-a acetilat cu anhidridă acetică şi acid acetic.

Condensarea acetilderivatului cu brombenzenul în prezenţa unui catalizator pe bază de cupru fin divizat s-a făcut, în condiţiile stabilite în faza pilot, în absenţa oricărui solvent. Evitarea utilizării nitrobenzenului, după Goldberg [11—14], se reflectă mai ales în puritatea 3-clordifenilaminei obţinută, liberă de impurităţi oxidate şi în randamentul mare (84% produs redist.). Topirea cu sulf în prezenţa iodului la 180—190° [10] conduce la amestecul izomerilor (VIII) şi (IX) în proporţie de circa 4 : 1 din cauza poziţiei împiedicată steric la (IX) [15—18].

Întrucît separarea celor doi izomeri prin recristalizare din clorbenzen s-a dovedit a fi deosebit de dificilă de aplicat în mare, mai ales din considerente legate de protecţia muncii, s-a căutat determinarea condiţiilor optime în care se poate obţine un amestec de izomeri brut susceptibil de a fi utilizat în faza următoare. În condiţiile stabilite, aceasta se realizează cu un randament de 97% faţă de 3-clordifenilamina intrată în reacţie.

Condensarea cu 3-dimetilaminoclorpropan se face în toluen în prezenţa amidurii de sodiu, sau a hidroxidului de sodiu, analog cu condiţiile prezentate la alergan.

Din cauza polimerizării şi a saponificării unei părţi din dimetilaminoclorpropan randamentele sînt cu circa 23% mai mici la condensarea cu NaOH decît cea cu $NaNH_2$ (50 în loc de 73% produs distilat 100%).

Purificarea produsului de condensare se face de asemenea analog cu alerganul, iar baza obţinută după îndepărtarea benzenului de extracţie se distilă în vid, (p.f = 195—205°/0,5—1 mm) pe baie metalică.

Distilarea clordelazinei bază a fost una din fazele cele mai dificile din punct de vedere tehnologic, întrucît, în caz de supraîncălziri locale, au loc descompuneri termice caracterizate printr-o intensă degajare de dimetilamină şi alte gaze astfel încît nu se mai poate menţine vidul şi întreaga şarjă rămasă în vasul de distilare, se distruge.

Bazaţi pe diferenţa de solubilitate în alcool etilic a maleaţilor acizi de 2-cloro-10 (3'dimetilaminopropil) fenotiazina (X) şi de 4-cloro-10 (3'dimetilaminopropil) fenotiazina (XI) s-a făcut salifierea amestecului de baze distilate cu acid maleic într-o cantitate de alcool, astfel încît maleatul acid al (XI) să rămînă în soluţie.

Se obţine astfel, după recristalizare, maleatul acid al (X) deosebit de pur (peste 99%) cu un radament de 78% faţă de baza distilată.

Produsul a fost denumit clordelazin şi din punct de vedere farmacodinamic are aceeaşi activitate ca produsul de import „Largactil", exprimat în baza conţinută.

Faţă de acesta se distinge însă printr-o mare stabilitate la lumină şi mai ales prin lipsa oricăror iritaţii dermice la cei ce au manipulat, fără precauţiuni speciale, cantităţi mari din acest produs în laborator, pilot, la condiţionare sau în clinică.

Partea experimentală

10 (2'cloracetil)-fenotiazina. 40 g (0,2 moli) fenotiazină sublimată (p.t. = 181—185°) şi 200 ml toluen anhidru se introduc într-un balon de 750 cm^3 cu refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare. Se aduce la fierbere şi în timp de 20 minute se picură 34 g (0,3 moli) clorură de cloracetil. În timpul picurării are loc o masivă degajare de HCl. Se continuă refluxarea încă 2 ore apoi se montează un refrigerent descendent şi se distilă solventul şi clorura de cloracetil în exces, în vid, pe baia de apă la fierbere; precipitatul cristalin din balon se recristalizează din 400 ml alcool etilic de 95° cu 5 g cărbune activ. După uscare se obţin 48—50 g; p.t. =115—116°C. Randament 92,5%.

10 (2'dimetilaminoacetil) - fenotiazina. 55,1 g (0,22 moli) 10 (2'cloracetil) - fenotiazină, 23,4 g (0,52 moli) dimetilamină şi 300 ml toluen se introduc într-un vas rezistent la 10 at şi se încălzesc 3 ore la 80°C sub agitare; după răcire se extrage soluţia toluenică cu 500 ml soluţie 2*n* de acid clorhidric, se adaugă stratului apos separat 5 g cărbune activ pentru clarificare şi, după filtrare se precipită baza cu soluţie NaOH 25% la *p*H 9; 10(2'dimetilaminoacetil) fenotiazina precipitată se recristalizează din 250 ml alcool etilic. Se obţin 50 g produs pur p.t. = 148—149°C. Randament 85%.

10 (2'dimetilaminopropil) - fenotiazina clorhidrat. 50 g (0,25 moli) fenotiazină sublimată (p.t. = 181—185°C) 12,5 g amidură de sodiu 80% pulverizată (0,25 moli) şi 250 ml xilen anhidru se refluxează sub agitare timp de 1 oră într-un balon de sulfonare de 1,5 l. Peste suspensia de fenotiazină sodată, galbenă, se picură în 20 minute 31 g (0,255 moli) 2-dimetilaminoclorpropan dizolvat în 62 ml xilen anhidru şi se continuă refluxarea sub agitare încă 3 ore. După răcire se extrage baza cu o soluţie de HCl *n* conţinînd 1% SO_2 la *p*H 3—4 (Congo), apoi se reprecipită cu NaOH 20% la *p*H 9—10. Amestecul de izomeri baze brut (IV) şi (V) se extrage cu 250 ml benzen. După uscarea extractului cu sulfat de sodiu anhidru se distilă benzenul la presiune normală apoi în vid. Se obţin 62 g distilat între 192—195°/2—3 mm, ulei galben foarte vîscos din care, în timp, cristalizează izomerul (IV). Randament 84%.

Trecerea în clorhidrat se face prin dizolvarea celor 62 g distilate în 186 ml acetat de etil anhidru, răcire la 0° cu gheaţă şi sare, barbotare 15 min de CO_2 şi salifiere cu 91 ml soluţie 10% de HCl în acetat de etil, sub agitare energică. După 12 ore, la rece şi întuneric, se filtrează amestecul de clorhidraţi, se spală cu 130 ml eter etilic şi se usucă la întuneric. Se obţin 66 g amestec de clorhidraţi izomeri cu p.t. = 203—205°C.

Separarea izomerilor se face prin dizolvare în 200 ml alcool etilic absolut la reflux. La răcire energică, cu gheaţă şi sare precipită clorhidratul 10(2'dimetilaminopropil) - fenotiazinei care se filtrează, se spală cu 150 ml eter etilic şi se usucă la întuneric. Se obţin 44 g alergan pur alb cristalin cu p.t. 218—220°C. O a doua recristalizare din 3 volume de alcool ridică p.t. la 222—225°C.

3-clordifenilamina. Într-un balon de sulfonare de 1,5 l prevăzut cu agitator K.P.G., separator de apă şi refrigerent, încălzit pe capişon electric, se introduc 85 g (0,5 moli) *m*-cloracetanilidă, 48 g (0,35 moli) carbonat de potasiu anhidru, 350 g brombenzen, 5 g cupru bronz şi 2—3 cristale (0,1 g) iod. Se încălzeşte la reflux, sub agitare timp de 15 ore, separîndu-se apa antrenată. După răcire se filtrează, se distilă în vid brombenzenul în exces şi se saponifică acetil derivatul (VII) prin refluxare 2 ore cu o soluţie de 40 g NaOH în 300 ml metanol. După distilarea metanolului în vid se extrage reziduul cu benzen (200 ml), se spală cu apă se usucă şi se distilă în vid. Se culeg 86 g 3-clordifenilamină între 171—174°/4—6 mm, ulei galben. Randament 85%.

Clorfenotiazina. Într-un balon de sulfonare de 500 cm^3 se introduc 101,5 g 3-clordifenilamină (0,5 moli) şi 1 g iod

pulverizat. Se agită 10 minute apoi se adaugă 32 g sulf pulverizat şi se încălzeşte pe baia de ulei la 180—190°C (temp. interioară) sub un curent slab de CO_2. Se degajă hidrogen sulfurat (atenţie!). După circa 1 oră degajarea H_2S încetează. Se continuă încălzirea încă o oră indicînd la sfîrşit temperatura topiturii la 203—204°C. Se toarnă într-o capsulă şi se pulverizează după răcire, obţinîndu-se 114 g clorfenotiazină brută care se utilizează ca atare în faza următoare. Randament 97%.

3-cloro-10 (3'dimetilaminopropil) - fenotiazina maleat acid. 117 g (0,5 moli) clorfenotiazină pulverizată, 25 g amidură de sodiu 80% (0,5 moli) şi 500 ml xilen se refluxează 1 oră într-un balon de sulfonare de 1,5 l sub agitare energică. Se picură 61 g 3-dimetilaminoclorpropan dizolvat în 122 ml xilen şi se continuă refluxarea 4 ore. După răcire se extrage amestecul de izomeri baze (X) şi (XI) cu acid clorhidric *n* la *p*H 3 şi se reprecipită baza cu NaOH în cele 2 straturi apoase inferioare, la *p*H 9—10, după separarea xilenului. Baza purificată se extrage cu 2 × 250 ml benzen şi se usucă pe sulfat de sodiu. După distilarea benzenului se distilă baza brută în vid, pe baie metalică (aliaj rose), culegîndu-se fracţiunea 195—215°C, la 0,5—1,5 mm. Se obţin 90—95 g distilat conţinînd 92—94% baze de (X) şi (XI), adică circa 86 g baze. Randament 60%.

Trecerea în maleat acid se face prin dizolvarea celor 86 g bază 100% (0,27 moli) în 172 ml alcool etilic absolut, amestecare cu o soluţie de 34,8 g (0,3 moli) acid maleic în 172 ml alcool etilic abs., refluxare 5 minute şi răcire energică.

Precipitatul alb de maleat acid se filtrează, se spală cu 200 ml eter etilic pe filtru, se suspendă în 300 ml eter etilic, se agită 15 minute,se filtrează şi se usucă în aer.

Se obţin 91,5 g maleat acid de 2-cloro-10 (3'dimetilaminopropil) - fenotiazină, rand. 78% faţă de amestecul de baze distilat.

Bibliografie

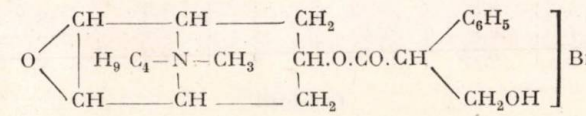
1. Dahlbohm A., Acta Chem. Scand. 5, 102—114, 1951, C.A. *45*, 1951 8015.
2. CIBA B. P. 670.580;C.A. 1952, *46*, 10209—10. B.P. 681.410; C.A. 1954, *48*, 743.
3. Charpentier P., B. P. 608.208; C.A. 1949, *43*, 2647.
4. Charpentier, P., F. P. 986.718; C.A. 1956, *50*, 7880.
5. Sciukina M. N., Med, Prom. 1957, nr. 3, 20—24.
6. Gilman H., J. Am. Chem. Soc. 1944, *66*, 888—892.
7. Berg S., U. S. 2.607.773; C.A. 1953, *47*, 6989—90.
8. Schulz F. M., J. Am-Chem. Soc. 1948, *70*, 48.
9. Brode W. R., J. Am. Chem. Soc. 1947, *69*, 724.
10. Charpentier P., U.S. 2.526.118; C.A. 1951, *45*, 2511.
11. Rusetzki L. O., Med. Prom. 1957, nr. 9, 34—35.
12. Rusetzki L. O., Brevet U.R.S.S., 109.389.
13. Rusetzki L. O., Buvet U.R.S.S., 582.785/31.
14. Cerutov O. M., Jurn. Obscei Himii. 1944, 14, 191—5.
15. Dhanov N. M., Med. Prom. 1957, nr. 4, 26—28.
16. Gortuskaia M. V., Med. Prom. 1957, nr. 4, 23—26.
17. Maskovski M. D., Med. Prom. 1955, nr. 4, 32—35.
18. Delektorsky N. V., Med, Prom. 1958, :r. 9, 40—44.

CONTRIBUŢIE LA SINTEZA BROMURII DE 1-*N*-BUTILSCOPOLAMONIU (SCOBUTIL, BUSCOPAN)

R. Weitman şi N. Keim

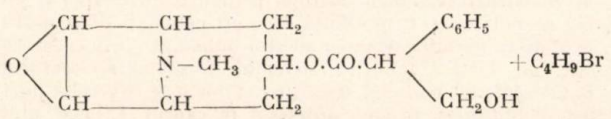
Bromura de 1-*N*-butilscopolamoniu, denumită de noi „Scobutil", este sarea cuaternară a *l*-scopolaminei cu bromura de butil.

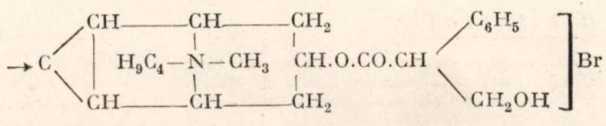
Substanţa are structura:



Scobutilul este un spasmolitic puternic de tip atropinic, întrebuinţat în tulburările spasmice ale tractului gastrointestinal, în spasmele biliare şi ale aparatului genito-urinar. Produsul este superior scopolaminei care are aceleaşi indicaţii, deoarece nu are nici o acţiune asupra sistemului nervos central şi din acest motiv este indicat în terapie.

Pentru prepararea substanţei, literatura indică o singură metodă de cuaternizare a scopolaminei bază cu bromura de butil, în mediu de acetonitril, folosindu-se un exces mare de scopolamină. Reacţia durează 160 ore. Produsul se recristalizează din metanol.





Condiţiile de reacţie date de literatură sînt justificate din punct de vedere teoretic, dar sînt neconvenabile pentru o metodă industrială. Am considerat că metoda nu poate fi aplicată industrial, din următoarele motive:

a) Metoda indică folosirea unui mare exces de scopolamină în reacţie. Deşi utilizarea unui exces de reactant nucleofil este uzuală în reacţiile de cuaternizare, noi am considerat-o neavantajoasă în cazul de faţă din cauza preţului deosebit de ridicat al scopolaminei. Prin încercările efectuate, s-a reuşit să se lucreze în exces de bromură de butil, care este în acelaşi timp şi mediu de reacţie, şi astfel s-au evitat pierderile rezultate din recuperarea şi manipularea acestui reactiv scump.

b) În ceea ce priveşte solventul utilizat, acetonitrilul, alegerea acestuia este justificată prin caracterul său puternic polar, care favorizează reacţiile de cuaternizare şi prin punctul de fierbere identic cu temperatura de reacţie. Folosirea acestui solvent este însă nepractică, deoarece este un produs de import neuzual în ţară şi greu de obţinut în stare anhidră. Rezultă de aici necesitatea găsirii unui alt mediu de reacţie, convenabil cuaternizării.

Dificultatea problemei a constat în găsirea acestui mediu de reacţie, cu atît mai mult, cu cît scopolamina prezintă o moleculă foarte complexă şi destul de labilă, într-o formă optic activă, uşor racemizabilă. Molecula racemizează uşor, mai ales în prezenţa alcaliilor, sau sub influenţa bazicităţii proprii în soluţii alcoolice [6]. Concomitent are loc şi o hidroliză la acid tropic şi scopină şi chiar deshidratare la apoatroscină. Din acest motiv alcaliile — catalizatori uzuali ai reacţiei de cuaternizare — n-au putut fi folosite în acest caz.

În ceea ce priveşte mediul de reacţie, alcoolii, care sînt foarte indicaţi în cuaternizări, nu pot da rezultate în cazul de faţă, tot din cauzele arătate mai sus. Experienţa de laborator a confirmat aceasta. Încercările de cuaternizare a scopolaminei în butanol şi alcool benzilic n-au dat nici un rezultat. Rezultate negative s-au obţinut şi cu eter etilic şi dimetilformal.

Produsul a fost obţinut numai în mediu de cloroform, cianură de benzil şi bromură de butil.

Bromura de butil prezintă o serie de avantaje faţă de cei-lalţi solvenţi:

— nu introduce în reacţie al 3-lea component, care eventual ar putea impurifica produsul finit;

— obținerea mediului de reacție în stare pură nu necesită operații distincte;

— produsul obținut, scobutilul, se obține cu o puritate satisfăcătoare printr-o singură recristalizare din metanol amoniacal;

— excesul de bromură de butil poate fi ușor recuperat și recirculat.

Aceste considerații, precum și faptul că randamentele cele mai mari au fost obținute în bromură de butil, ne-au îndreptățit să alegem această substanță ca mediu de reacție.

Scobutilul astfel obținut, recristalizat din metanol după indicațiile literaturii, mai conținea circa 2% bromhidrat de scopolamină, formată probabil în timpul reacției de cuaternizare.

Am reușit să îndepărtăm această impuritate, recristalizînd produsul din metanol amoniacal. În timpul recristalizării, se pune astfel în libertate scopolamina bază din bromhidrat, care rămîne în apele metanolice, în timp ce cuaternarul nu este influențat.

S-a obținut prin această metodă un produs liber de bromhidrat de scopolamină, care corespunde din punct de vedere chimic, normelor utilizării clinice.

Pentru identificarea și dozarea scobutilului și controlul purității acestei substanțe a fost necesar să se stabilească condițiile de lucru care să permită identificarea și dozarea scopolaminei în prezență de cantități de scobutil de circa 100 de ori mai mari.

Dintre metodele care ne-au stat la dispoziție, cromatografia pe hîrtie s-a dovedit metoda cea mai potrivită pentru scopul urmărit.

Încercările au dovedit că folosind această metodă se poate identifica și doza atît scobutilul, cît și scopolamina eventual prezentă.

Controlul analitic al scobutilului prin cromatografie pe hîrtie

Reactivi și aparatură

1. Hîrtie Whatman nr. 1.

2. Amestec de formamidă-alcool etilic 50:50 (v/v) cu un adaos de 1% acid acetic.

3. Soluție apoasă 0,2 g% de bromhidrat de scopolamină etalon.

4. Soluție apoasă 0,2 g% de scobutil etalon.

5. Eluant. Cloroform purificat și proaspăt distilat.

6. Reactiv Dragendorff.

7. Soluție hidroalcoolică de acid acetic.

Se amestecă într-un cilindru gradat 6 ml acid acetic, 5 ml alcool etilic de 96° și apă pînă la 100 ml.

Dozarea scobutilului prin cromatografie pe hîrtie. Pe o fișie de hîrtie Whatman nr. 1, tăiată în colțuri, în partea de jos, se pipetează pe linia de start: 0,02 ml soluție apoasă 0,2 g% din substanța de dozat și de 2 ori cîte 0,02 ml soluție etalon de scobutil.

Hîrtia se impregnează cu amestecul de formamidă-alcool, după tehnica cunoscută [1].

Cromatograma se lasă în vasul de cromatografie timp de 24 ore, în contact cu vaporii eluantului. Se eluiază descendent 18 ore. Se usucă apoi la 105°C, se detașează fișiile corespunzătoare probelor și se pulverizează ca reactiv Dragendorff una din cele 2 fișii corespunzătoare soluției etalon. Se stabilește, prin comparație, poziția petelor de scobutil pe cele 2 fișii rămase și se decupează petele respective. Se extrage scobutilul din cele 2 bucăți de hîrtie cu soluția hidroalcoolică de acid acetic.

Soluțiile se evaporă la sicitate. Cu reziduurile obținute se efectuează reacția de culoare*). Culorile se citesc la fotometru, pe filtrul spectral (470mμ) în cuva de 2 cm grosime, față de apă ca martor. Puritatea la sută (x) a scobutilului se calculează din formula:

$$x = 100 \frac{E}{E_1}$$

în care:

E este extincția citită la proba de dozat.

E_1 — extincția citită la proba etalon.

Identificarea și dozarea scopolaminei. Pentru identificarea și dozarea scopolaminei, eventual prezentă în scobutil, se pregătește o soluție apoasă 1% de scobutil.

Pe o fișie de hîrtie Whatman nr. 1, tăiată în colțuri, în partea de jos, se pipetează: 0,1 ml soluție de scobutil și de 2 ori cîte 0,01 ml soluție etalon de scopolamină.

Hîrtia se tratează mai departe după aceeași tehnică.

Pentru identificarea și dozarea scopolaminei, se detașează cîte una din fișiile corespunzătoare scopolaminei și scobutilului și, după uscare, se pulverizează cu reactiv Dragendorff. Se stabilește dacă proba de analizat conține scopolamină și în caz afirmativ se stabilește, prin comparație, poziția scopolaminei din cele 2 fișii rămase. Se decupează, se extrage scopolamina și se dozează, după aceeași tehnică.

În tabelele 1 și 2 prezentăm rezultatele obținute:

Tabela 1

DOZAREA SCOBUTILULUI

Nr. șarjei	Scobutil exprimat în g, %
1	99,3
2	99,1
3	99,5
4	99
5	98,92

Tabela 2

DOZAREA SCOPOLAMINEI DIN SCOBUTIL.

Nr. crt.	Scopolamină la 100 g Scobutil			Scopolamină la 100 g Scobutil	
	Luat g	Găsit g	Nr. șarjei	Produs brut g	Produs recristaliz.
1	1	0,92	1	2	absent
2	0,5	0,45	2	1,5	„
3	0,8	0,72	3	1,8	„
4	0,9	0,84	4	2,4	„
5	0,75	0,70	5	2,2	„

Concluzii

1. S-a pus la punct o metodă de preparare al scobutilului din scopolamină și bromură de butil.

2. Reacția prezintă următoarele avantaje:

a) se substituie acetonitrilul ca mediu de reacție, prin bromura de butil;

b) se evită folosirea excesului de scopolamină în reacție;

c) randamentele sînt crescute față de cele din literatură;

d) produsul obținut are puritatea corespunzătoare unui produs farmaceutic.

3. S-a stabilit o nouă metodă pentru identificarea și dozarea scobutilului; metoda poate fi aplicată la controlul fiolelor și comprimatelor cu scobutil.

4. S-a instituit o nouă metodă pentru identificarea și dozarea scopolaminei în prezență de mari cantități de scobutil.

5. Metoda permite dozarea acestor substanțe prin cromatografie pe hîrtie, folosind sistemul formamidă-cloroform.

6. Cu ajutorul metodei stabilite s-a dozat și controlat puritatea scobutilului, produs sintetizat în cadrul I.C.C.F.-ului.

Bibliografie

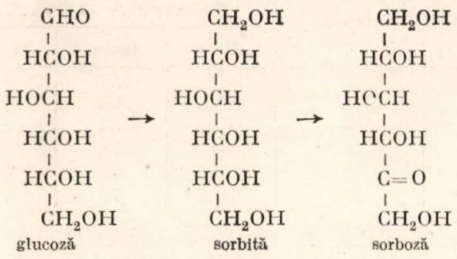
1. Polovrăgeanu I., Sterescu M., Farmacia 1956, *5*, 238.
2. Reichelt J., Pharmazie, 1954, *9*, 969–972.
3. Melmut Wick, C.A., 1952, p. 10427.
4. Ger. 856 890, Nov. 24, 1952.
5. Brit., 708 370, mai 5, 1954.
6. Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland, ian. 1957, p. 21.

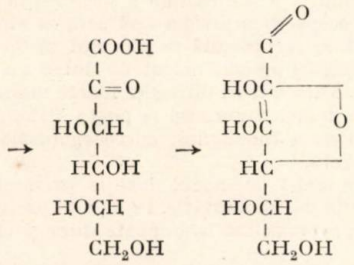
*) Pentru dozare s-a folosit reacția de culoare „Vitali", după tehnica descrisă de J. Reichelt [2].

OXIDAREA FERMENTATIVĂ A SORBITEI LA SORBOZA

I. Vasilescu, M. Sternberg, Al. Iscovici şi S. Jurubiţă

Marele interes manifestat în ultimii ani pentru *l*-sorboză este determinat de întrebuinţarea acestei substanţe ca produs intermediar pentru obţinerea vitaminei C.





Din această serie de reacţii colectivul nostru s-a ocupat de faza de oxidare a sorbitei la sorboză, pe cale fermentativă.

Microorganismul

Sorboza se obţine prin oxidarea microbiologică a sorbitei cu tulpini de *Acetobacter suboxidans* sau *Acetobacter melanogenum*. Microorganismul poate fi izolat de pe substrate naturale.

În lucrările noastre am dispus de o tulpină de *Acetobacter suboxidans* izolată de pe zmeură la I.C.C.F. filiala Cluj, precum şi de două tulpini active izolate de către noi de pe pepene galben şi zmeură.

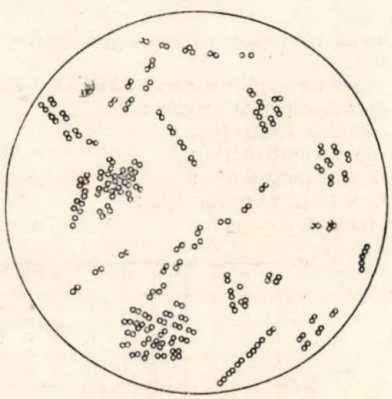


Fig. 1. *Bacterium aceti.*

Izolarea se face prin iniţierea unui proces de fermentaţie acetică naturală pe substrat proaspăt (fructe, băuturi alcoolice, legume). După încheierea fermentaţiei naturale, microflora dezvoltată se selecţionează şi se izolează bacteriile acetice în cultură pură prin metoda diluţiilor. Fiecare colonie bacteriană izolată se probează prin cultivare şi treceri succesive asupra capacităţii de oxidare a sorbitei la sorboză.

Acele bacterii care se dovedesc active se trec în colecţie şi se întreţin permanent pe mediu cu sorbită, pentru păstrarea şi activarea proprietăţilor oxidative.

Bacteriile acetice examinate la microscop în preparate simple apar sub forma unor bastonaşe scurte, izolate, în diplo sau în lanţuri paralele (fig. 1).

Întreţinerea culturii

Tulpina utilizată în producţie se întreţine pe mediu solid şi pe mediu lichid neagitat. Culturile pe mediu solid au rolul de conserv de pe care se fac trecerile curente pe mediu lichid. Culturile pe mediu lichid neagitat se folosesc pentru obţinerea inoculului.

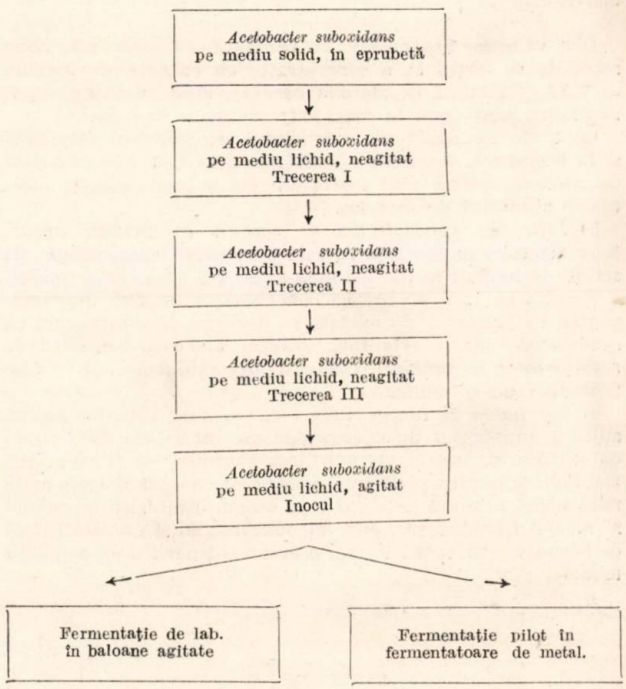
În literatură se recomandă pentru întreţinere un mediu din sorbită şi extract de drojdie. Pentru simplificarea lucrărilor, am întreprins întreţinerea culturilor pe mediu de sorbită şi extract de porumb, având următoarea compoziţie:

sorbită 15%, extract de porumb 0,3%, carbonat de calciu 0,5%.

Lucrările ce le-am efectuat cu microorganisme întreţinute timp îndelungat pe acest mediu au arătat că proprietăţile lor oxidative nu sînt modificate, menţinîndu-se la acelaşi nivel ca şi în cazul întreţinerii pe medii cu extract de drojdie.

Metode de fermentaţie

Schematic procesul de fermentaţie decurge în felul următor:



Conform schemei de mai sus, microorganismul păstrat pe mediu solid parcurge următoarele etape pentru a ajunge în fermentator sau pentru experienţe de laborator:

De pe tubul cu mediu solid germenele se însămînţează cu ansa într-un balon Erlenmayer conţinînd 50 ml mediu de sorbită-extract de porumb. De pe acest mediu, după 48 ore se trece de două ori la aceleaşi intervale pe două medii asemănătoare. Aceste treceri au ca scop activarea proprietăţilor oxidative ale culturii. De pe al treilea balon cu mediu lichid cultura este trecută în proporţie de 5% în vase conice de 300 ml conţinînd 50 ml din acelaşi mediu. Vasele sînt agitate timp de 24-48 ore pentru a obţine o cultură cu activitate oxidativă maximă. Aprecierea timpului necesar dezvoltării microorganismelor în baloane agitate (inocul) se face printr-o metodă

originală pusă la punct în cadrul secției și care va fi publicată ulterior.

Din baloanele cu inocul se efectuează oxidările propriuzise, fie pe scară de laborator în baloane agitate, fie pe scară pilot în fermentatoare metalice.

În experiențele de laborator s-a urmărit stabilirea următorilor factori:

a) înlocuirea în mediul de oxidare a extractului de drojdie cu extract de porumb;

b) influența concentrației de sorbită în mediul inițial asupra duratei procesului oxidativ;

c) cantitatea de inocul;

d) vîrsta inoculului.

a) *Inlocuirea în mediu de oxidare a extractului de drojdie cu extract de porumb.* Rezultatele obținute în cercetările efectuate asupra acestui parametru sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

Conc. extr. de porumb. %	Conc. $CaCO_3$.	Randamente de oxidare, %			
		24 ore		48 ore	
		Exp. I.	Exp. II.	Exp. I.	Exp. II.
0,1%	0,5%	29,1	40,4	74,1	71,6
0,2%	0,5%	37,5	40,6	86,6	74,1
0,3%	0,5%	42,5	40,3	89,1	79,1
0,4%	0,5%	24,1	27,6	83,3	70,8
0,5%	0,5%	32,5	27,6	71,6	70,8
Extr. drojdie martor 0,15%	0,5%	31,6	37,5	79,1	74,1

Din valorile prezentate se constată că cele mai bune rezultate se obțin la o concentrație de extract de porumb de 0,3% (calculat la materia uscată), cînd se ating valori mai bune chiar decît în cazul extractului de drojdie.

Cu toate că utilizarea extractului de porumb este dată și în literatură, deoarece necesitățile nutritive ale tulpinilor de microorganisme sînt foarte diferite a fost necesară efectuarea studiului de mai sus.

b) *Influența concentrației de sorbită în mediul inițial.* S-au efectuat experiențe în care s-a variat concentrația de sorbită în mediul inițial lucrîndu-se cu 10, 15 și 20% sorbită.

Rezultatele au arătat că concentrația optimă necesară, pentru ca procesul de oxidare să decurgă în timp scurt cu randamente mari, este 15% sorbită. Mărirea cantității de sorbită duce la lungirea timpului de oxidare, ceea ce face procedeul neeconomic.

c) *Cantitatea de inocul.* Prin varierea cantității de inocul, adică a numărului de microorganisme introduse în procesul de oxidare, se urmărește scurtarea timpului de fermentație. Dat fiind că pentru realizarea oxidării este necesară o populație microbiană minimă care apare pe seama înmulțirii inoculului în mediul fermentativ, prin introducerea unei cantități mari de inocul se scurtează timpul necesar obținerii unei populații minime.

Pe de altă parte, introducerea unei cantități mari de inocul limitează capacitatea de lucru efectivă a fermentatorului.

Studiul efectuat în această problemă ne-a arătat că folosirea unei cantități de 5% inocul asigură un timp de lucru redus fără să se micșoreze prea mult capacitatea efectivă a vaselor de fermentație.

În tabela 2 se dau rezultatele obținute.

Tabela 2

Conc. sorbită, %	Inocul, %	Randamente de oxidare, %		
		24 ore	48 ore	72 ore
15	3	47,5	62	71
15	5	49,5	84	84
15	10	51	78	83
15	20	68	81	83
15	30	70,7	70	76

d) *Vîrsta inoculului.* În literatura consultată, cît și în note privind producerea industrială a sorbozei în unele țări, nu se face nici o specificare riguroasă asupra vîrstei inoculului. În general, se recomandă ca inoculul să fie de 24—48 ore. Lucrările noastre ne-au arătat că între un inocul de 24 și 48 ore pot exista uneori diferențe foarte mari. În special cînd cultura este foarte viguroasă se poate întîmpla ca după 24 ore de cultivare a inoculului, microorganismele să intre în faza descendentă.

Folosirea unui astfel de inocul duce la prelungiri pînă la dublu ale timpului de fermentație. Pe de altă parte, un inocul de 24 ore care s-a dezvoltat lent poate duce și el la același efect.

După cum s-a mai spus, aprecierea vîrstei corecte în lucru a fost făcută în laboratorul nostru după o metodă biochimică ce va fi publicată ulterior.

Lucrări în stația pilot

Lucrările la scară pilot s-au efectuat în fermentatoare de metal de 40 l construite din tablă antiacidă. Instalația de fermentație, respectiv fermentatorul și anexele sale, sînt arătate schematic în fig. 2.

În urma cercetărilor de laborator, în instalația pilot au trebuit stabiliți numai următorii factori:

— temperatura;
— debitul de aer;
— viteza agitatorului.

Metoda generală de lucru ce s-a aplicat la studiul tuturor factorilor de mai sus a fost următoarea:

Vasul de metal conținînd circa 1 l apă se sterilizează gol 45 min la 120°C.

Se umple vasul cu mediu a cărui formulă a fost stabilită în lucrările de laborator și anume:

— sorbită tehnică sirop 15%;
— extract de porumb 0,3%;
— carbonat de calciu 0,5%;
— antispumos (ulei vegetal) 1‰;
— apă de robinet.

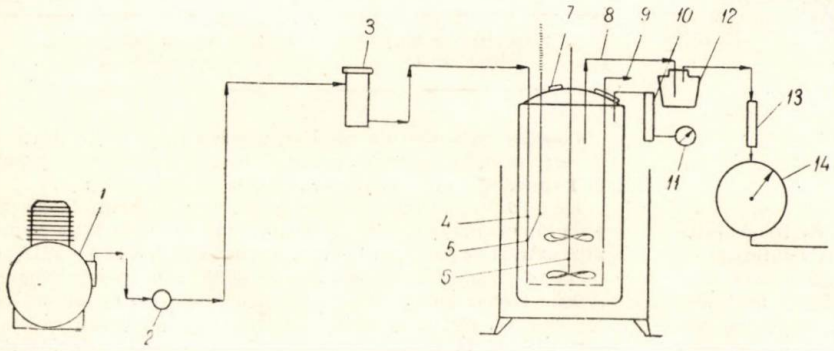


Fig. 2:

1 — compresor; *2* — reductor; *3* — filtru de aer; *4* — barbotor de aer; *5* — tijă termometrică; *6* — agitator cu elice; *7* — ștuț de însămînțare; *8* — ștuț de ieșire a aerului; *9* — ștuț de luat probe; *10* — filtru; *11* — manometru; *12* — vas intermediar; *13* — filtru de ieșire a aerului; *14* — gazometru înregistrator.

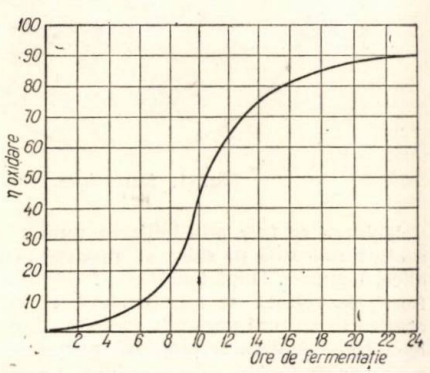


Fig. 3. Diagrama variației randamentului de oxidare în funcție de timp, la 30°C.

Se sterilizează vasul cu mediu 30 min la 120°C.

După răcire la temperatura de lucru se însămînţează cu 5% inocul cultivat în baloane agitate.

Se insuflă aer la presiunea de 2 at şi debitul necesar experienţei.

La intervale regulate s-au luat probe în care s-au stabilit randamentele de oxidare prin dozarea sorbozei după metoda Bertrand.

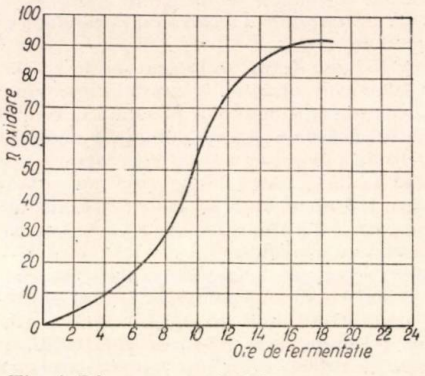


Fig. 4. Diagrama variaţiei randamentului de oxidare în funcţie de timp la 35°C.

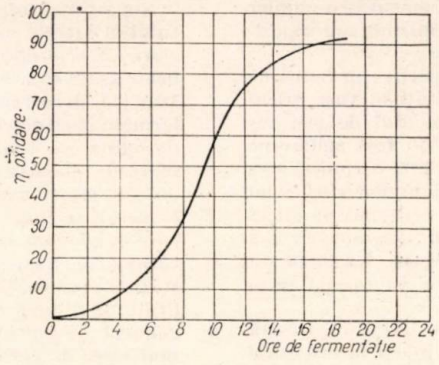


Fig. 5. Diagrama variaţiei randamentului de oxidare în funcţie de timp, la 37°C.

În figura 3, 4 şi 5 se reprezintă mersul fermentaţiei atunci cînd s-a variat temperatura între 28 şi 37°C, menţinîndu-se constanţi ceilalţi factori (0,5 l aer)/l mediu/min, presiune 2 at 500 rot/min. Rezultatele obţinute arată că randamentele de oxidare obţinute sînt aproximativ aceleaşi. În ceea ce priveşte durata procesului, ea este minimă pentru o temperatură de 35°C.

În primele 4 ore randamentul de oxidare creşte încet. Această porţiune a curbei corespunde fazei de dezvoltare a microorganismului. Între 4 şi 13 ore oxidarea este rapidă, apoi viteza sa descreşte, pentru a atinge o valoare constantă după 17 ore.

S-au studiat debitele de aer de 0,5 l aer/l mediu/min şi de 1 aer/l mediu /min. Deoarece diferenţele au fost neînsemnate, nu s-a trecut la studiul unor debite mai mari şi s-a considerat ca optim debitul de 0,5 l aer/l mediu/min, la o presiune de 2 at.

S-a studiat influenţa intensităţii agitării şi s-a constatat că în aparatura cu care s-a lucrat mărirea numărului de rotaţii pe minut de la 270 rot/min, la 500 rot/min, duce la scăderea timpului de fermentaţie de la 27 la 19 ore.

Mediile obţinute au fost prelucrate prin filtrare cu cărbune activ şi pămînt decolorant, concentrare şi cristalizare.

Randamentul de sorboză faţă de sorbita iniţială a fost de 70%.

Bibliografie

1. Fulmer E. T., J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 1012.
2. Wells P. A.. Ind. Eng. Chem., 1937 29,1385.
3. Snaidman N.. Proizvodstvo vitaminov, Moscova, 1952.
4. Razumovskaia E. G., Microbiologhia, 5216, 1956.
5. Manta I. Stern A. şi Vass, P. Contribuţii la studiul fermentaţiei oxidative a sorbitei, Revista de Chimie, nr. 4, 1958, p. 201.

PRODUCEREA GLUCONATULUI DE CALCIU PRIN OXIDAREA BIOCHIMICĂ A GLUCOZEI

I. Vasilescu şi M. Vociu

Sărurile de calciu, fier şi potasiu ale acidului gluconic sînt folosite în scopuri farmaceutice mai mult decît sărurile acelorași metale cu alţi anioni, pentru motivul că ele, sub formă de gluconat, nu prezintă nici un fel de toxicitate şi se asimilează cu uşurinţă de către organism. Dintre sărurile acidului gluconic citate, cel mai mult este folosit gluconatul de calciu. În prezent se întrevăd şi alte posibilităţi de întrebuinţare ale acidului gluconic şi derivaţilor săi, în afară de cele farmaceutice şi anume în zootehnie, în industria alimentară şi în industria chimică [1].

Acidul gluconic se poate prepara industrial prin oxidarea glucozei pe cale electrochimică sau biologică. Ambele procedee s-au dovedit a fi economice, fiind preferat unul sau celălalt, în funcţie de condiţiile locale.

În prezent, în R.P.R. gluconatul de calciu necesar industriei farmaceutice se fabrică după metoda electrolitică. Din calculele făcute a rezultat însă că fabricarea gluconatului de calciu prin biosinteză ieftineşte produsul şi este mai avantajoasă pentru economia naţională.

În scopul stabilirii unui procedeu industrial de fabricare în R.P.R. a gluconatului de calciu prin biosinteză s-a studiat această problemă în cadrul Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice.

Microorganismele care pot să realizeze oxidarea glucozei la acid gluconic sînt variate. În industrie se folosesc numai *Aspergillaceele* şi anume specii de *Aspergillus niger* selecţionate — deoarece acestea oxidează glucoza la acid gluconic cu randament bun şi cantitatea de produşi secundari formaţi este extrem de mică. Rezultate la fel de bune dau şi *Penicillaceele*, dar ele nu sporulează suficient de abundent, sporii fiind folosiţi ca material de însămînţare. În ceea ce priveşte tehnica fermentaţiei, aceasta a evoluat în decursul timpului. Procedeele moderne folosesc fermentaţia submersă cu agitare şi barbotare de aer sub presiune. Aceasta se poate realiza fie în tambure rotative, fie în fermentatoare de tipul celor folosite în industria antibioticelor [2].

Sub aspectul biochimic, al mecanismului de oxidare şi al sistemului enzimatic care realizează oxidarea glucozei la acid gluconic, fermentaţia este bine studiată şi lămurită [1,5]. De aceea, cercetările noastre s-au limitat la selecţionarea unei tulpini de *Aspergillus niger* bună producătoare de acid gluconic, la găsirea condiţiilor de conservare a tulpinii şi la stabilirea parametrilor optimi pentru condiţiile de fermentaţie industrială, deoarece aceştia variază de la tulpină la tulpină.

Partea experimentală

Selecţionarea unei tulpini de *Aspergillus niger* corespunzătoare. Experienţele de selecţionare au fost începute cu o tulpină de *Aspergillus niger* existentă în colecţia de microorganisme a Institutului. Ca mediu de cultură pentru întreţinerea tulpinii şi pentru producerea sporilor, pentru început s-a ales mustul de malţ agarizat.

Mustul de malţ este un mediu foarte prielnic dezvoltării mucegaiurilor în general, fiind bogat în hidraţi de carbon, substanţe azotoase, săruri minerale şi factori bios.

Pentru controlul activităţii culturilor s-a folosit mediul următor, recomandat în literatură pentru fermentaţia gluconică [3] şi anume : 20% zaharoză, 0,1% Na NO_3, 0,0028%

H_3PO_4, 0,005% KCl şi 0,025% $MgSO_4.7H_2O$. Acest mediu serveşte pentru dezvoltarea masei miceliene timp de 48, ore, după care se adaugă o cantitate egală de soluţie de glucoză 10% sterilă şi carbonat de calciu, în mic exces faţă de cantitatea stoechiometrică, sterilizat separat.

Tulpina de *Aspergillus niger* pe care am avut-o la dispoziţie a fost însămînţată pe must de malţ agarizat, în eprubete şi incubată la 28—30°C, timp de 7 zile pentru maturarea sporilor formaţi. După aceea, sporii pot fi folosiţi imediat sau depozitaţi la temperatura camerei.

Pentru verificarea activităţii tulpinei, sporii, sub formă de suspensie în apă gelozată, au fost însămînţaţi în vase Erlenmeyer de 300 ml, conţinînd 50 ml din mediul de mai sus sterilizat la 110°C, timp de 1/2 oră. Vasele au fost agitate pe un agitator rotativ cu 180—200 rot/min, într-o cameră termostat la 30°C, timp de 48 ore apoi s-au adăugat cîte 50 ml soluţie de glucoză 10% sterilă şi cîte 5 g carbonat de calciu sterilizat 2 ore la 130°C în fiecare flacon Erlenmayer. S-a continuat agitarea la 30°C timp de încă 96 ore. La sfîrşit s-a dozat glucoza rămasă şi gluconatul de calciu format (prin dozarea calciului solubil).

Lucrîndu-se în condiţiile de mai sus, s-a putut demonstra că tulpina de *Aspergillus niger* pe care o avem la dispoziţie poate să oxideze glucoza la acid gluconic cu un randament de 93—95%, randament apreciat ca bun în literatura de specialitate. Din acest motiv nu s-a mai urmărit procurarea sau izolarea din natură de noi tulpini de *Aspergillus niger* pentru selecţionare.

Găsirea unui mediu corespunzător de întreţinere a culturii şi de producere a sporilor. În toate experienţele efectuate la nivel de laborator şi în instalaţia pilot s-au folosit spori pregătiţi pe mediu de must de malţ agar. Rezultatele fermentaţiilor fiind constante şi bune au demonstrat că mediul de must de malţ corespunde bine ambelor scopuri. Din acest motiv nu s-au mai căutat alte medii de cultură superioare.

Stabilirea condiţiilor optime de fermentaţie. În continuare, s-a studiat la nivel de laborator, tot în culturi agitate, influenţa concentraţiei de spori asupra randamentului de oxidare şi duratei de fermentaţie, influenţa asupra mersului fermentaţiei a carbonatului de calciu adăugat de la început în mediul de cultură sau pe parcurs, precum şi influenţa unui procent mai mic de carbonat de calciu, adăugat, decît cantitatea stoechiometric necesară. Acest din urmă factor s-a studiat în scopul de a împiedica cristalizarea gluconatului de calciu în timpul fermentaţiei. Compoziţia mediului de cultură şi condiţiile de fermentaţie, temperatură şi agitare, au fost cele arătate mai sus. Menţionăm că în aceste experienţe s-a lucrat cu glucoză, în loc de zaharoză, adăugată în mediu de la început şi cu o concentraţie de 15%.

Majoritatea factorilor studiaţi la nivel de laborator au fost restudiaţi în experienţele din staţia pilot unde condiţiile de lucru erau diferite. Din acest motiv, rezultatele experienţelor efectuate la nivel de laborator nu vor mai fi discutate aici. De reţinut din aceste experienţe este faptul că adaosul carbonatului de calciu de la începutul fermentaţiei scurtează durata acesteia şi că pentru stabilirea concentraţiei optime de spori, care să dea o fermentaţie normală, nu ne-am folosit de numărătoarea microscopică. Aceasta este greoaie şi nesigură, deoarece sporii se dispersează foarte greu, datorită însuşirilor lor hidrofobe şi nu se poate obţine o suspensie omogenă. De aceea am stabilit suprafaţa de sporulare minimă, necesară pentru a da un miceliu care să fermenteze normal un litru de mediu de cultură. Această suprafaţă s-a dovedit a fi 7,5 cm^2/1 mediu.

Pentru experienţele în staţia pilot, s-au folosit fermentatoare cu următoarele caracteristici: capacitate 40 1, construite din tablă de oţel inoxidabil şi prevăzute cu tot echipamentul necesar unui fermentator submers (agitator cu elice, şicane fixe, barbotor de aer inelar, stuţ de luat probe, stuţuri pentru manometru, pentru intrarea şi ieşirea aerului, teacă pentru termometru).

Mediul de cultură — preparat prin dizolvarea tuturor ingredienţilor corespunzători cu reţeta de mediu de mai sus, în afară de carbonatul de calciu — a fost introdus în fermentator în cantitate de 20 l şi apoi sterilizat împreună cu acesta în etuvă la 110°C, timp de 1/2 ore. Carbonatul de calciu, sterilizat separat, s-a adăugat, după sterilizarea mediului, în momentul însămînţării acestuia cu suspensia de spori de *Aspergillus niger*. Mersul fermentaţiei s-a urmărit dozînd la anumite intervale glucoza rămasă şi gluconatul de calciu format, măsurînd *p*H-ul şi observînd macroscopic şi microscopic starea miceliului. Condiţiile de fermentaţie — în afară de cazul cînd se specifică altfel — au fost următoarele: presiune în aparat: 2 at; debit de aer: 1 l aer/1l mediu minut; turaţia agitatorului: 500 rot/min şi temperatură: 30°C.

S-a studiat influenţa următorilor factori asupra randamentului şi vitezei de oxidare:

a) *Concentraţia carbonatului de calciu.* Literatura de specialitate arată că se pot folosi concentraţii de glucoză de maximum 16% [1], deoarece la concentraţii mai mari precipită în timpul fermentaţiei gluconatul de calciu şi este deranjată acţiunea de oxidare a ciupercii. Se poate lucra şi cu concentraţii mai mari de glucoză pînă la 35%, dacă, după cum au arătat autorii citaţi mai sus [1], în mediul de cultură se adaugă cantităţi mici de compuşi ai borului (acid boric sau borax), care împiedică cristalizarea gluconatului. Se cere însă şi o tulpină de *Aspergillus niger* care să poată suporta concentraţiile compuşilor de bor cu care se lucrează. O altă posibilitate de a lucra cu concentraţii mari de glucoză, fără ca gluconatul de calciu să precipite, este folosirea unei cantităţi mai mici de carbonat de calciu decît cea teoretic necesară neutralizării acidului gluconic care se formează [4]. Înseamnă că, într-un asemenea caz, mediul de cultură se va acidifica. Acidificarea, dacă nu are efect defavorabil asupra duratei de fermentare şi randamentului de oxidare, este avantajoasă şi pentru faptul că pericolul de infecţie cu bacterii scade şi totodată se împiedică şi formarea oxalatului de calciu, care se produce mai uşor într-un mediu foarte slab acid sau neutru, decît într-un mediu mai acid.

Primele experienţe în staţia pilot au fost efectuate cu medii conţinînd 15% glucoză şi cantităţi variabile de carbonat de calciu. În prima şarjă s-a adăugat cantitatea de carbonat de calciu 100% din cea teoretic necesară. După o perioadă de germinare a sporilor de 20 ore, a urmat o perioadă de 19 ore de oxidare intensă a glucozei, atingîndu-se astfel, după 39 ore de fermentaţie un randament de 91,73%. Deşi concentraţia iniţială a glucozei a fost de numai 15% s-a produs totuşi cristalizarea intensă a gluconatului de calciu spre sfîrşitul fermentaţiei.

Tabela 1

INFLUENŢA DIFERITELOR CANTITĂŢI DE CARBONAT DE CALCIU ASUPRA MERSULUI FERMENTAŢIEI*)

Durata fermentaţiei, ore	Cantitatea de $CaCO_3$ (% din teoretic)					
	100		60		30	
	*p*H	randament de oxidare, %	*p*H	randament de oxidare, %	*p*H	randament de oxidare, %
0	6,2	—	6,2	—	6,2	—
20	6,2	4,7	6,2	16,0	6,2	12,0
25	6,2	40,7	6,2	52,0	3,2	38,1
30	6,2	86,3	2,8	87,2	2,8	59,0
35	6,2	91,5	2,8	92,1	2,5	69,5
40	6,2	92,0	2,8	93,0	2,5	74,5
45	6,2	93,0	2,8	93,5	2,5	75,2
50	—	—	—	—	2,5	75,3

*) Concentraţia glucozei 15%, presiune = 2 at, debit 1 l aer/1 l min., temp. 30°C, agitare = 500 rot/min.

Pentru a evita această cristalizare, următoarele şarje s-au executat cu cantităţi de carbonat de calciu micşorate şi anume 60% şi 30% din cantitatea teoretic necesară. Din tabela 1 şi din fig. 1 se poate urmări mersul acestor fermentaţii în paralel cu prima şarjă. Fermentaţia cu 60% $CaCO_3$ a decurs în mod analog cu cea cu 100% $CaCO_3$, dar nu s-a mai constatat apariţia cristalelor de gluconat de calciu în timpul fermentaţiei. La fermentaţia cu 30% $CaCO_3$ din valoarea teoretic necesară, începutul procesului este identic cu al celorlalte 2 şarje. Curînd însă, după consumarea carbonatului de calciu, *p*H-ul scade brusc, atingînd valoarea de 2,5. Curba fermentaţiei ia o formă diferită, trecerea de la partea de proporţionalitate la cea asimptotică se face printr-o curbă cu rază mare. Randamentul de oxidare este de 75%. Se vede

clar că reducerea carbonatului de calciu la 30% din valoarea teoretic necesară are influenţă negativă asupra randamentului de oxidare.

În concluzie, se poate spune că pentru evitarea cristalizării gluconatului de calciu la o concentraţie a glucozei de 15%, se

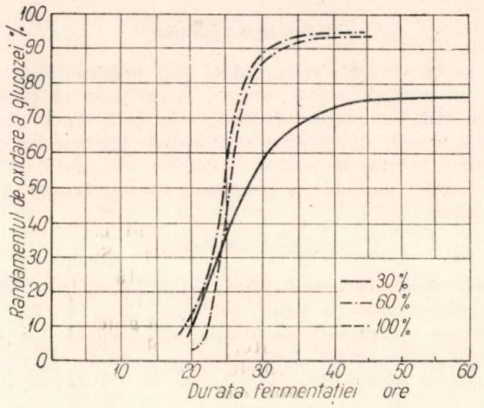


Fig. 1. Mersul fermentaţiilor cu diferite cantităţii de carbonat de calciu (conc. glucozei 15%).

poate reduce cantitatea de carbonat de calciu la 60% din valoarea teoretic necesară, fără ca mersul fermentaţiei şi randamentul de oxidare să aibe de suferit.

b) *Influenţa concentraţiei glucozei.* Deoarece pentru creşterea capacităţii de producţie a fermentatoarelor este bine să se lucreze cu soluţii cît mai concentrate, s-au efectuat fermentaţii cu medii ce conţin 20% glucoză. Compoziţia mediului de cultură în rest a rămas aceeaşi, carbonatul de calciu s-a adăugat tot în proporţie de 60% din cantitatea teoretic necesară, dar crescînd procentul de glucoză a crescut şi concentraţia procentuală a gluconatului de calciu.

Fermentaţia a decurs normal; după perioada de lag de circa 20 ore, oxidarea glucozei a decurs rapid. Fermentaţia s-a terminat după 39 ore cu un randament de oxidare a glucozei de 94,9%. La sfîrşitul fermentaţiei s-a constatat însă un început de cristalizare a gluconatului de calciu.

Pentru a se evita totuşi şi această uşoară cristalizare de la sfîrşit, s-a efectuat o fermentaţie cu un procent de 50% carbonat de calciu din valoarea teoretic necesară. Şi în aceste condiţii fermentaţia a decurs absolut normal. Fermentaţia a fost chiar ceva mai scurtă, durînd $33^1/_2$ ore, iar randamentul de oxidare a fost de 95%. Nu s-a constatat la sfîrşitul fermentaţiei vreun început de cristalizare.

În concluzie, se poate spune că se pot fermenta medii cu 20% glucoză în bune condiţiuni, fără a se produce o cristalizare a gluconatului de calciu, dacă cantitatea de carbonat de calciu este de 50% din valoarea teoretic necesară. Menţionăm însă, că dacă fermentaţia nu se întrerupe imediat după atingerea randamentului maxim de oxidare şi agitarea se continuă încă cîteva ore, apar şi în aceste condiţii cristale de gluconat de calciu. Acest lucru s-a constatat cu ocazia altor fermentaţii executate în aceleaşi condiţii.

c) *Influenţa temperaturii asupra desfăşurării fermentaţiei.* Toate fermentaţiile de pînă acum au fost executate la temperatura de 30°C. Pentru a stabili intervalul de temperatură în care fermentaţia se poate desfăşura normal, s-au executat o serie de şarje la temperaturi diferite şi anume 35, 37 şi 40°C în condiţiile ultime stabilite, adică 20% glucoză şi 50% $CaCO_3$ din cantitatea stoechiometric necesară. Mersul acestor fermentaţii, în paralel cu cea de la 30°C, se poate urmări din tabela 2 şi fig. 2.

Tabela 2

MERSUL FERMENTATIEI DE GLUCONAT DE CALCIU CU *ASPERGILLUS NIGER* LA DIFERITE TEMPERATURI*)

Durata fermentaţiei, ore	Temperatura							
	30°C		35°C		37°C		40°C	
	pH	Rand. de oxidare, %	pH	Rand. de oxidare, %	pH	Rand. de oxidare, %	pH	Rand. de oxidare %
0	6,1	—	6,2	—	6,2	—	6,2	—
20	6,1	17,5	6,2	35,5	6,2	18,2	6,2	37,0
25	3,1	65,1	2,7	84,3	3,2	63,3	2,5	85,0
30	2,7	80,2	2,5	93,2	2,5	87,0	2,5	93,0
35	2,5	94,5	2,5	94,9	2,5	93,5	—	—
40	2,5	95,5	—	—	2,5	94,5	2,5	95,0

*) Concetraţia glucozei 20%, carbonat de calciu 50% din cantitatea teoretic necesară, presiunea = 2 at, debit aer 11/11min, agitaţie 500 rot/min.

Lucrîndu-se la 35°C s-a constatat că se produce o scurtare a perioadei de lag la 15 ore, lucru constatat şi la 40C°, dar nu la fermentaţia executată la 37°C, care a fost identică cu cea de la 30°C. Aceste mici diferenţe, cum şi altele constatate în ceea ce priveşte durata efectivă de oxidare, sînt date şi de alţi factori decît temperatura. Randamentul de oxidare a fost însă în toate cazurile de 95% între a 31-a şi a 34-a oră

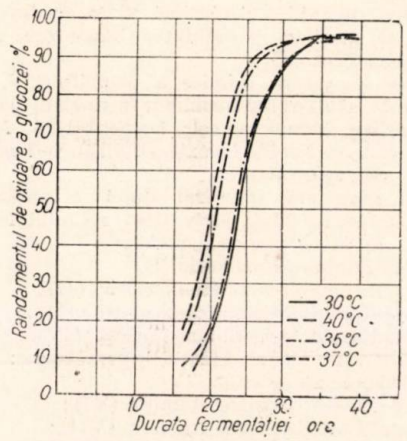


Fig. 2. Mersul fermentaţiilor la diferite temperaturi (con. glucozei 20% şi 50% $CaCO_3$).

de fermentaţie. S-a tras concluzia că fermentaţia gluconică se poate conduce fără niciun dezavantaj în intervalul de temperatură de 30—40°C.

Din mediile de cultură fermentate s-a izolat gluconatul de calciu printr-o tehnică adaptată după procedeul aplicat la Fabrica „Terapia" din Cluj lichidelor ce conţin gluconat de calciu electrolitic. Atît randamentele de obţinere cît şi puritatea produsului finit au fost bune.

Bibliografie

1. Underkofler, L. A. Hickey, R. J. Industrial Fermentations, vol. I., p. 446, Chemical Publishing Co. Inc. New-York, 1954.
2. Blom, R. H. Pfeifer, V. F. Moyer, A. J. Traufler D. H. Conway H. F. Ind. Eng. Chem., 1952, febr. pag. 435.
3. Bernhauer, K. Gärungschemisches Prıkticum, Berlin, 1939, Julius Springer, pag. 240.
4. Informaţia verbală primită din R.P.U.
5. Bernhauer, R. Ergebnisse der Enzymforschung, Band 11, pag. 255. Leipzig 1950, Akademische Verlaggesellschaft.

ÎNCERCĂRI DE BIOSINTEZĂ A UNOR NOI PENICILINE, FOLOSIND CA PRECURSORI ACIZII SULFAMIDO-FENOXIACETICI ŞI AMIDELE LOR

Gh. Botez, S. Niţescu, Gr. Teodorovici, M. Cruceanu şi M. Dogaru

Multiplele utilizări ale penicilinelor în diferite domenii se datoresc structurii lor chimice, care le conferă remarcabile proprietăţi antibacteriene. Folosirea lor a adus unele schimbări în metodele de tratament aplicate în medicina modernă. Astfel, în terapeutică se întrebuinţează uneori asociaţii de penicilină şi sulfamide, cu scopul de a mări potenţialul antibacterian şi spectrul de acţiune asupra germenilor faţă de care penicilina singură nu are efect.

Utilizarea acestor asociaţii ridică problema obţinerii unor varietăţi chimice de peniciline, care să aibă grefate în moleculă grupări sulfonamidice.

Activitatea antibacteriană a sulfamido-penicilinelor se va datora nu numai nucleului lactamo-tiazolidinic, specific penicilinelor, dar şi grupării sulfonamidice.

În biosinteza penicilinelor este cunoscută importanţa precursorilor, substanţe organice ce se introduc în mediul de cultură în faza de fermentaţie şi care dirijează producţia în sensul obţinerii unei anumite peniciline. Cînd se utilizează ca precursor acidul 5-benzilfenoxiacetic, se obţine 4-benzil-fenoximetilpenicilina, iar prin întrebuinţarea acidului fenoxiacetic sau a amidei sale, se fabrică fenoximetilpenicilina (penicilina V).

Stabilitatea ridicată a penicilinei V, în mediu acid, ne-a determinat să studiem posibilitatea biosintezei sulfamido-fenoximetilpenicilinelor.

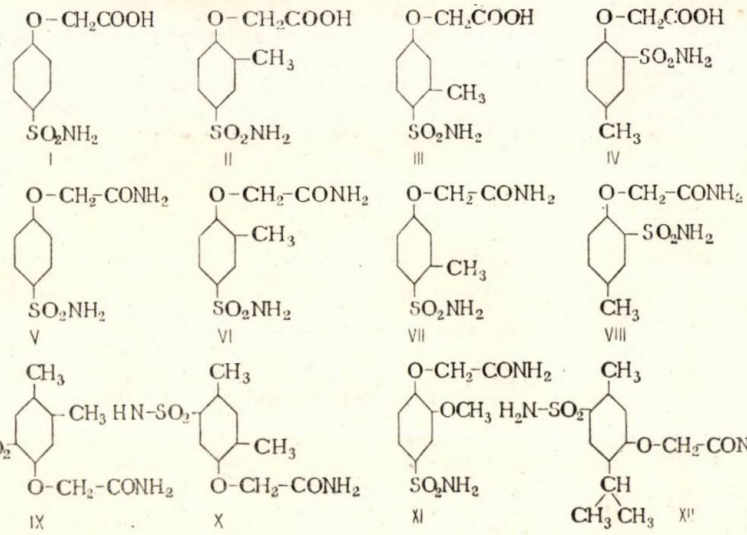
Modificarea structurii chimice a penicilinei V, în sensul introducerii de grupări sulfonamidice în nucleul fenoxiacetic, se poate realiza numai pe cale fermentativă, folosind ca precursori acizii sulfamido-fenoxiacetici sau sulfamido-fenoxi acetamidele corespunzătoare.

În acest scop am sintetizat după o metodă nouă, următorii acizi sulfamidaţi, derivaţi ai acidului fenoxiacetic şi ai acizilor *o*-, *m*- şi *p*-crezoxiacetici :

Acidul 4-sulfamido-fenoxiacetic (I) ;
Acidul 4-sulfamido-2-metil-fenoxiacetic (II) ;
Acidul 4-sulfamido-3-metil-fenoxiacetic (III) ;
Acidul 4-sulfamido-4-metil-fenoxiacetic (IV),

precum şi sulfamido-fenoxiacetamidele următoare :

4-sulfamido-fenoxiacetamida (V) ;
4-sulfamido-2-metil-fenoxiacetamida (VI) ;
4-sulfamido-3-metil-fenoxiacetamida (VII) ;
2-sulfamido-4-metil-fenoxiacetamida (VIII) ;
6-sulfamido-3,4-dimetil-fenoxiacetamida (IX) ;
5-sulfamido-2,4-dimetil-fenoxiacetamida (X)
4-sulfamido-2-metoxi-fenoxiacetamida (XI) ;
6-sulfamido-1-metil-4-izopropil-fenoxiacetamida (XII).



Structura chimică

Toţi aceşti derivaţi sulfamidaţi sînt produse noi care nu posedă proprietăţi antibacteriene. Ei se prepară plecînd de la esterii etilici ai acizilor fenoxiacetici prin reacţii de sulfoclorurare, urmate de amidare şi hidroliză. Sinteza lor decurge fără dificultăţi, randamentele depăşind 90% faţă de esterul luat în lucru ; metoda de preparare poate fi aplicată uşor în industrie.

Studiul biosintezei

Pentru studierea condiţiilor de obţinere a sulfamido-fenoximetilpenicilinelor s-au executat o serie de fermentaţii folosind ca precursori derivaţii sulfamidaţi menţionaţi, urmărindu-se în paralel fermentaţiile normale de penicilină V (precursor acidul fenoxiacetic) şi G (precursor fenilacetamida).

În toate încercările, s-a întrebuinţat acelaşi mediu de cultură, avînd următoarea compoziţie : extract de porumb 3%, glucoză 0,75%, lactoză 2,25%, tiosulfat de sodiu 0,01%, carbonat de calciu 0,3%, precursor 0,1%.

Ca microorganism producător s-a folosit tulpina industrială de mare productivitate H.N.T. 670, selecţionată prin iradiere cu raze ultraviolete din tulpina sovietică H.N.396.

Încercările experimentale s-au efectuat la agitatorul mecanic rotativ cu 240 rot/min şi pas lateral de 2,5 cm ; culturile au fost făcute în flacoane conice (750 ml capacitate) cu un volum de lucru de 75 ml. În vederea determinării dinamicii procesului de fermentaţie au fost executate probe în fermentatoare tubulare de sticlă, cu un volum de lucru de 600 ml.

În toate fermentaţiile efectuate s-au menţinut invariabil aceiaşi parametri : temperatura 24°C ± 1°, aeraţia 0,5 l/min în primele 24 de ore şi 1,5—2 l/l/min, după instalarea biomazei miceliene ; durata de fermentaţie 95 de ore.

Chiar de la primele încercări s-a observat că acizii sulfamido-fenoxiacetici şi amidele lor acţionează în procesul de fermentaţie la fel ca şi precursorii uzuali, ridicînd titrul în substanţă activă mult peste posibilităţile naturale de biosinteză. Titrul în substanţă activă s-a determinat atît pe cale chimică, prin metoda iodometrică, cît şi microbiologic, întrebuinţînd ca germen test stafilococcul auriu 209 P şi penicilina V ca substanţă standard.

Activitatea soluţiilor native, obţinute după fermentaţie, este dată în tabela 1.

Din tabela 1 se constată că activitatea soluţiilor native ale noilor peniciline se menţine la un nivel apropiat de cel al penicilinelor V şi G. Din încercările efectuate s-a observat că acizii sulfamido-fenoxiacetici (I)—(IV) şi amidele lor (V)—(VIII) acţionează ca precursori în condiţii remarcabile. Ei favorizează o creştere deosebit de abundentă a miceliului, nefiind toxici pentru tulpina producătoare. Mărind concentraţiile acestor derivaţi la 0,2—0,3 şi chiar 0,4%, nu apar fenomene toxice (ce se manifestă prin anomalii morfologice), aşa cum se întîmplă cu precursorii pentru penicilina V şi G, la concentraţii de numai 0,15—0,20%.

În cazul derivaţilor sulfamidaţi de la (IX) — (XII), morfologia miceliului a prezentat unele anomalii de dezvoltare (plasmoliză, autoliză prematură etc.), fapt care se datoreşte structurii lor mai complexe. Făcînd legătura între structura chimică şi toxicitatea acestor derivaţi, se poate afirma că : acidul 4-sulfamido-fenoxiacetic şi amida sa nu sînt toxici

pentru microorganisme. Dacă în molecula precursorului se introduce o singură grupare metil, toxicitatea este foarte puţin influenţată. Dacă însă în moleculă se găsesc două grupări metilice, sau chiar o grupare izopropil sau metoxil, mult mai mici în timpul fermentaţiei cu precursorul sulfamidat decît la martor, fapt care ilustrează lipsa sa de toxicitate.

Dinamica elaborării de antibiotic este apropiată de a martorului, menţinîndu-se totuşi, final, la un nivel puţin mai

Tabela 1

ACTIVITATEA SOLUŢIILOR NATIVE DE PENICILINE NOI COMPARATIV CU PENICILINELE G şi V

Nr.	Precursori folosiţi	Activitatea exprimată în U/ml				
1.	Fenilacetamida	1 600	1 590	1 680	1 720	1 680
2.	Acidul fenoxiacetic	1 540	1 590	1 610	1 680	1 640
3.	Fenoxiacetamida	1 550	1 540	1 590	1 680	1 610
I.	Acid 4-sulfamido-fenoxiacetic	1 680	1 580	1 640	1 660	1 650
II.	Acid 4-sulfamido-2-metil-fenoxiacetic	1 420	1 490	1 500	1 520	1 540
III.	Acid 4-sulfamido-3-metil-fenoxiacetic	1 420	1 460	1 490	1 500	1 560
IV.	Acid 2-sulfamido-4-metil-fenoxiacetic	1 360	1 400	1 380	1 420	1 410
V.	4-sulfamido-fenoxiacetamidă	1 580	1 420	1 580	1 560	1 560
VI.	4-sulfamido-2-metil-fenoxiacetamidă	1 370	1 395	1 400	1 425	1 430
VII.	4-sulfamido-3-metil-fenoxiacetamidă	1 310	1 350	1 380	1 400	1 420
VIII.	2-sulfamido-4-metil-fenoxiacetamidă	1 380	1 390	1 380	1 380	1 410
IX.	6-sulfamido-3, 4-dimetil-fenoxiacetamidă	1 010	1 110	1 100	980	990
X.	5-sulfamido-2, 4-dimetil-fenoxiacetamidă	1 000	860	1 100	1 005	900
XI.	4-sulfamido-2-metoxi-fenoxiacetamidă	940	860	1 000	960	1 200
XII.	6-sulfamido-1-metil-4-izopropilfenoxiacetamidă	1 005	1 000	890	950	965

toxicitatea derivaţilor creşte. Aceasta are ca urmare şi o diminuare a potenţialului de biosinteză.

Cei mai indicaţi precursori sînt acidul 4-sulfamido-fenoxiacetic şi amida sa, precum şi acizii sulfamido-crezoxiacetici şi amidele corespunzătoare.

Studiul dinamic al procesului de biosinteză, utilizînd ca precursor 4-sulfamido-fenoxiacetamida, s-a făcut comparativ cu penicilina V, urmărindu-se în timpul fermentaţiei consumul de glucide, variaţia *p*H-ului, creşterea activităţii şi morfologia producătorului. Rezultatele determinărilor sînt redate în fig. 1.

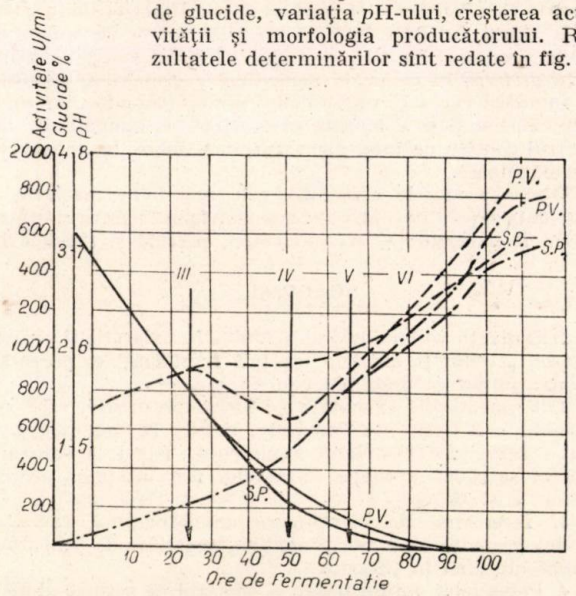


Fig. 1. Dinamica procesului de biosinteză:
——— Consumul de glucide
– – – – Curba *p*H-ului
—.—.— Activitatea în U/ml
P. V. Fenoximetilpenicilină
S.P. Penicilină sulfamidată
III, IV, V, ... Stadii de dezvoltare morfologică a miceliului.

Din acest grafic rezultă că, în ceea ce priveşte consumul de glucide, acesta este mai ridicat la precursorul sulfamidat faţă de acidul fenoxiacetic. *p*H-ul mediului variază în limite scăzut, pentru sulfamido-fenoxiacetamidă. Din studiul comparativ al dinamicii procesului de biosinteză, rezultă că derivaţii sulfamidaţi ai acizilor fenoxiacetici au rolul de precursori şi pot fi utilizaţi eficient pentru obţinerea unor peniciline noi.

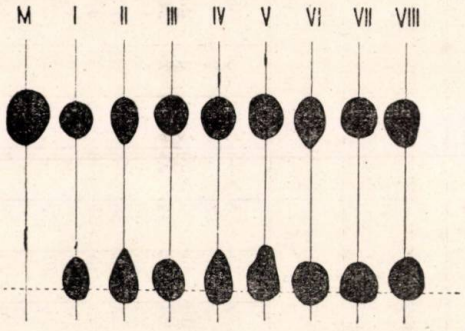


Fig. 2. Cromatogramă pe hîrtie pentru indentificarea penicilinelor noi, obţinute:
M = martor; (I) – (IV) = acizi sulfamido-fenoxiacetici; (V) – (VIII) = amidele lor.

Încercări de identificare

Pentru punerea în evidenţă a noilor peniciline în lichidul de cultură s-a folosit metoda cromatografică pe hîrtie. S-a lucrat după tehnica ascendentă obişnuită, cu hîrtie Whatmann nr. 1, la *p*H = 6,2, întrebuinţînd ca solvent de irigare eter etilic saturat cu apă, eluat specific pentru separarea penicilinelor [2, 4, 5, 6].

Developarea cromatogramelor s-a făcut pe cale microbiologică, utilizînd stafilococcul auriu 209 P, după metoda cu două straturi de mediu şi colorarea zonelor de inhibiţie cu o soluţie apoasă de rezazurină 0,05%.

Se constată că la toate fermentaţiile efectuate cu precursori sulfamidaţi se obţin două substanţe cu acţiune antibiotică. Una dintre ele are Rf = 0,84 — 0,86, valoare care corespunde cu Rf-ul martorului. A doua substanţă prezintă un spot care se găseşte în apropierea liniei de start, cu Rf = 0,1 — 0,2. Deoarece coeficientul de repartiţie depinde de natura grupelor funcţionale, se deduce că acest spot corespunde unei substanţe noi, cu altă structură chimică, care posedă proprietăţi antibacteriene.

Tabela 2

POTENȚIALUL ANTIBACTERIAN AL SOLUȚIILOR NATIVE OBȚINUTE PRIN FERMENTAREA SULFAMIDOFENOXIACETAMIDELOR ÎN COMPARAȚIE CU SOLUȚIILE NATIVE DE PENICILINA G și V

| Germenul test | Precursorul folosit | | |

CONTRIBUȚII LA SELECȚIA PRODUCĂTORILOR DE ANTIBIOTICE

T. Gheorghiu, Al. Krupenschi și M. Dogaru

Evoluția formelor vii, care a dus la diversitatea enormă din natură, are la bază variabilitatea. Deosebirile care apar în sînul indivizilor aceleiași specii, nu sînt întîmplătoare, ci se produc sub influența directă sau indirectă a mediului extern [16].

În cazul intervenției factorilor brutali, fizici sau chimici, pot apare schimbări în structura cromosonilor, manifestate ereditar într-un grad mai mic sau mai mare [1, 2, 3].

În domeniul selecționării tulpinelor producătoare de antibiotice, folosirea factorilor mutageni joacă rolul de bază [4]. Dintre aceștia, radiațiile ultraviolete cu o lungime de undă între 2 300 și 2 600 Å se bucură de o largă utilizare la provocarea apariției mutanților, atît la mucegaiuri, cît și la actinomicete.

Procentul și calitatea mutanților depinde în mare măsură de dozele iradiațiilor, felul expunerii și combinarea acestora cu efectul pozitiv al fotoreactivării, precum și de influența unor substanțe chimice [5, 10, 13, 14, 15, 18]. Astfel, Goldat, Alihanian și colab. [9], au ajuns la rezultate foarte interesante combinînd radiația ultravioletă cu efectul etileniminei în cazul lui *Actinomyces aureofaciens* și *A. globisporus* [12].

Dintre factorii chimici, folosiți frecvent, sînt înseși antibioticele produse de susa respectivă. Literatura indică numeroase lucrări de acest fel. Astfel, s-a acționat asupra unor tulpini de *S. griseus*, *S. aureofaciens*, *S. rimosus* etc. [19]. În lucrările de selecție s-au folosit și alți factori chimici, cum ar fi unii precursori sau unele vitamine, acizi aminici, unele săruri de uraniu [8, 11].

În ce privește temperatura, ea trebuie considerată, de asemenea, ca un factor mutagen de o oarecare importanță [17]. În cazul cînd este luată separat, ea se folosește în doze letale.

* * *

În lucrările noastre ne-am ocupat de tulpina de *Penicillium chrysogenum* „*H.N.*" *366* și cea de *Streptomyces aureofaciens L.S. Ill.* Pentru prima s-a folosit în cadrul unei trepte de selecție acțiunea combinată alternativ a radiației ultraviolete, dată de o lampă de cuarț de 15 W și lungime de undă predominantă de 2 300—2 400 Å. În cadrul unei a doua trepte, tot pentru *Penicillium*, am reușit să mărim efectul mutagen, prin utilizarea următoarelor substanțe:

— penicilină în doze mari (200—500 mii U.I./ml);
— fenilacetamidă în concentrație de 1%;
— acid fosforic în concentrație de 1—10%;
— acid azotic în concentrație de 1—10%.

Pentru *Streptomyces aureofaciens* am folosit, pe lîngă cei doi acizi amintiți, aureomicina în doze letale de 200—400 γ/ml și stimulatorul rodanura de benzil, în concentrații de 200—300 γ/ml.

Pentru susa de *Penicillium* amintită, după cum se vede din tabela 1, dozele letale de expunere pe care le-am găsit pentru distanța de 7 cm au fost în jur de 30 min în cazul cînd nu se recurge la fotoreactivare.

Tabela 1

Nr. probei	Timp expunere, min	Germeni ce se distrug, %	Observații
1	15	25	Număr mic de mutanți
2	20	67	
3	25	89	
4	30	97	
5	35	99,2	
6	40	99,9	Zonă utilă pentru selecție
7	45	99,98	
8	50	100	
9	55	99,992	
10	60	100	Depășit limita letală

Tabela 2

Schema iradierilor	Susa obținută	Activitatea față de martor	Morfologie	Procent de mutanți morfologici: 25,8%
Raze ultraviolete 40 min, fotoreactivare 2 ore	T.545	+5%	atipic	Procent de mutanți numai fiziologici 2,3%
	T.562	+20%	atipic	
Raze ultraviolete 1 min, fotoreactivare 1 oră	T.570	+10%	atipic	
	T.578	+15%	atipic	
Raze ultraviolete 10 min, fotoreactivare 2 ore. Raze ultraviolete 5 min	T.580	+10%	atipic	Procent de mutanți morfologici și fiziologici 20%
	T.591	+ 5%	atipic	
Fotoreactivare 3 ore	T.600	+ 5%	atipic	
Raze ultraviolete 10 min, fotoreactivare 16 ore. Raze ultraviolete 1 min.	T.603	—80%	atipic	
	T.609	+20%	atipic	
Fotoreactivare 3 ore Însămînțare	T.638	+10%	tipic	Număr total de mutanți 48,1%
	T.640	—20%	atipic	
	T.647	—	atipic	
	T.650	—10%	atipic	Germeni rămași neschimbați 51,9%
	T.654	—30%	atipic	
	T.655	+40%	atipic	
	T.660	—50%		
	T.665	+30%	atipic	
	T.668	—100%	atipic	
	T.670	+50%	atipic	

Dacă, după o iradiere letală, cum ar fi cea de 50 min, suspensia de spori este supusă la lumină puternică 15—20 de ore, efectul letal scade foarte mult şi poate fi comparat cu efectul produs de o iradiere de numai aproximativ 30 min.

Dacă sporii sînt trataţi de la început cu radiaţii subletale, totuşi mari, alternînd cu fotoreactivări repetate, se poate da sporului o cantitate mult mai mare de energie radiantă, fără a-l omorî, obţinîndu-se în cele din urmă un procent mai ridicat de mutanţi [7] (tabela 2).

Acelaşi fenomen l-am întîlnit şi în cazul lui *S. aureofaciens*, cu mica deosebire că aici dozele letale au fost obţinute la iradieri ceva mai puternice. Din cercetările întreprinse, s-a constatat că dozele letale sînt condiţionate de o serie de factori:

— durata de expunere scade pentru acelaşi procent de supravieţuitori în caz că temperatura creşte. Între 35 şi 45°C, doza letală este minimă. Sub 15°C doza letală creşte foarte mult:

— sporii umezi, maturizaţi de curînd pe hifă şi care nu au fost deshidrataţi pentru păstrare, sînt cu 20—30% mai sensibili decît cei uscaţi şi păstraţi cîteva luni;

— am remarcat că aceeaşi suspensie iradiată, dacă este însămînţată pe două medii diferite, dă procente diferite de supravieţuitori, de exemplu sporii de *Penicillium* iradiaţi, dacă sînt însămînţaţi pe mediul Reistrick, germinează în mai mare procent decît dacă însămînţarea s-a făcut pe Czapek-Dox sau pe mediu cu mult agar zat;

— din utilizarea factorilor chimici pe care i-am amintit mai sus am făcut următoarele observaţii: la *Penicillium* unde sub acţiunea razelor ultraviolete şi a luminii obţineam aproximativ 20—40% mutanţi morfologici şi fiziologici, în rîndul germenilor ce supravieţuiau, prin introducerea în suspensia de spori de la iradiere a unei concentraţii mari de penicilină potasică şi de fenilacetamidă, s-a ridicat procentul de mutanţi pînă la 75%, adică numai 1/4 din supravieţuitori mai semănau morfologic sau fiziologic cu tulpina de origină. Cea mai mare parte din mutanţi îşi păstrau bine caracteristicile noi la cele trei treceri care se făceau în mod curent (tabela 3).

Tabela 3

Raze ultraviolete + + fotoreactivare		Raze ultraviolete + fotoreactivare + penicilină + + fenilacetamidă		Raze ultraviolete + + fotoreactivare + + acid fosforic	
Nr. tulpinei	Felul mutantului	Nr. tulpinei	Felul mutantului	Nr. tulpinei	Felul mutantului
T. 1	nemutant	K. 1	fiziologic	K. 71	nemutant
T. 2	nemutant	K. 2	morfologic	K. 72	nemutant
T, 3	fiziologic	K. 3	morfologic	K. 73	nemutant
T. 4	nemutant	K. 4	nemutant	K. 74	nemutant
T. 5	morf. + fiz.	K. 5	morf.	K. 75	nemutant
T. 6	morf.	K. 6	morf. + fiz.	K. 76	nemutant
T. 7	morf. + fiz.	K. 7	morf. + fiz.	K. 77	nemutant
T. 8	morf. + fiz.	K. 8	nemutant	K. 78	morf.
T. 10	nemutaut	K. 9	nemutant	K. 79	nemutant
T. 12	nemutant	K. 10	fiz.	K. 80	nemutant
T. 13	nemutant	K. 11	morf.	K. 81	nemutant
T. 14	nemutant	K. 11B.	morf.	K. 82	nemutant
T. 15	morf.	K. 12	morf.,	K. 83	nemutant
T. 16	nemutant	K. 13	morf.	K. 84	nemutant
T. 17	morf. + fiz.	K. 14	nemutant	K. 85	nemutant
T. 18	morf. + fiz.	K. 15	nemutant	K. 86	nemutant
T, 19	morf.	K. 16	morf.	K. 87	nemutant
T. 20	morf.	K. 18	morf. + fiz.	K. 88	nemutant
T. 21	nemutant	K. 19	morf.	K. 89	nemutant
T. 22	nemutant	K. 20	morf.	K. 91	nemutant
T. 23	fiziol.	K. 21	morf.	K. 92	nemutant
T. 24	morf. + fiz.	K. 22	morf. + fiz.	K. 93	nemutant
T. 25	nemutant	K. 23	nemutant	K. 94	nemutant
etc.		etc.		etc.	
Procent calculat pe 50 tulpini	Nemutanţi 68% Mutanţi 32%	Procent calculat pt. 50 tulpini	Nemutanţi 27% Mutanţi 73%	Procent calculat pt. 50 tulpini	Nemutanţi 98,6% Mutanţi 1,4%

La *Streptomyces aureofaciens*, utilizarea rodanurii de benzil şi a aureociclinei în concentraţii mari, a avut un efect simţitor, ridicîndu-se frecvenţa mutanţilor de la 10—15% la iradiaţii simple, la 40—50% după adăugarea substanţelor amintite.

Nu tot aşa s-a petrecut cu acidul fosforic şi cu acidul azotic. În cazul lui *Penicillium* care suportă concentraţii pînă la 5% acid fosforic şi al lui *S. aureofaciens*, care suportă numai pînă la 1%, acidul fosforic s-a dovedit ca fiind clar un antagonist al razelor ultraviolete. Numărul mutanţilor a scăzut aproape la zero, se pare chiar sub procentul variabilităţii naturale la aceste tulpini. Acidul azotic s-a arătat a fi mult mai toxic chiar la concentraţii de 2—3‰ şi nu s-a remarcat vreo influenţă de natură mutagenă.

În cazul lui *Penicillium*, în urma lucrărilor în care utilizam diferite sisteme de combinare a factorilor amintiţi, s-a impus cu tărie un fenomen, şi anume: fiecare sistem utilizat a dat mutanţi de anumite categorii, adică, majoritatea mutanţilor din seria respectivă semănau mai mult sau mai puţin între ei. Aşa de exemplu, în cadrul unei serii, am obţinut din tulpina bej „*H.N.*" *369*, mutanţi de culoare neagră închis, care nu dădeau pigment în mediu şi care sintetizau 500—600 U.I./ml penicilină; în altă serie, predominau cei cu pigmentul roz-violet etc. În ce priveşte activitatea biologică, am remarcat serii în care procentul tulpinelor cu activitate sporită era mai mare, în timp ce alte serii nu aveau reprezentanţi nici la nivelul martorului. Faptul se pare a fi foarte interesant şi sugerează ideea cum că anumitor condiţii, ce dau naştere la mutaţii pentru o anumită tulpină, le corespund anumite modificări ereditare. Deci, dacă am putea cunoaşte bine sistemul de atac împotriva elementului „ereditate", am putea crea la organism modificarea dorită, bineînţeles fără a depăşi limita impusă de cerinţele vitale ale acestuia. Ideia aceasta contrazice părerile generale care văd în hazard factorul principal ce acţionează la apariţia mutanţilor. Astfel, ne limităm a aminti numai pe B e n t l e y G l o s s [6] care în articolul intitulat „Modificările genetice incidentale datorită radiaţiilor" dă rol principal hazardului. Totuşi, faptul că toţi germenii care apar cu ereditatea schimbată, în urma aceluiaşi tratament, au trăsături comune, exclude părerea că hazardul este cel care îşi spune cuvîntul în astfel de împrejurări. Recunoaştem într-adevăr că nu am reuşit să obţinem reproducerea unei serii anterioare şi, de fiecare dată, seria apărea ca ceva nou, dar este indiscutabil faptul că atunci cînd se lucrează cu o complexitate atît de mare de factori, cum este în cazul unor asemenea experienţe, este absolut imposibil de a se reproduce întocmai condiţiile. Este suficientă o variaţie mică de temperatură pe parcursul timpului de expunere la raze ultraviolete sau în timpul fotoreactivării în cele 40—50 de ore şi nu mai avem aceeaşi sensibilitate la radiaţii ca la seria pe care dorim să o reproducem. Este inutil să mai vorbim de variaţiile de intensitate ale lămpii de cuarţ, de densitatea conidiilor în suspensie, de vîrsta sporilor expuşi, de concentraţia substanţelor introduse etc.

În ce priveşte relaţia dintre aspectul morfologic al unei tulpini şi puterea sa de biosinteză, se ştie că, în general, aceasta nu există. A l i h a n i a n dă unele indicaţii în legătură cu puterea de sporulare şi potenţialul de biosinteză, arătînd că, în cazul lui *Penicillium*, apar colonii cu mare putere de sporulare şi foarte viguroase, dar care dau puţină penicilină. Această categorie de variante am remarcat-o şi noi. Am remarcat, de asemenea, că toate coloniile care se deosebeau mult de martori, din punct de vedere morfologic, dădeau activităţi cu mult mai slabe decît acesta. Este semnificativ şi faptul că aproape toate coloniile aşa zise „cheie", adică cele cu activitate mai ridicată din cadrul unei trepte de selecţie, se aseamănă foarte mult între ele din punct de vedere morfologic. Astfel, toate tulpinile „cheie" din seria „T" au următoarele caracteristici: nuanţă bej-gălbuie, slab striate, în medii de profunzime hifele sînt groase, iar pe boabe formează un număr mai mic de spori.

Ca încheiere, vom arăta că la *Penicillium*, acolo unde lucrările noastre sînt deja mai avansate, aplicînd metodele amintite, am obţinut o nouă tulpină care în cele zece luni de cînd a fost creată şi supusă verificărilor de laborator prin numeroase treceri, precum şi verificărilor industriale, a dat dovadă de

stabilitate. Tulpina aceasta dă, în medie, cu 25—30% mai multă penicilină decît suşa din care a provenit. Ea a trecut în producţia industrială de cîteva luni şi s-a remarcat printr-un fapt pozitiv, acela că la finele fermentaţiei şi în timpul filtrării, atunci cînd sub influenţa autolizei hifelor se produce scăderea concentraţiei de penicilină din mediu, inactivează foarte puţin antibioticul existent în lichid. Această însuşire oferă un spor substanţial la randamentul final al producţiei. Este vorba de tulpina *Penicillium chrysogenum H.N.T.670.*

Bibliografie

1. Alihanian S. I., Teoria i praktika otbora produkţentov antibiotikov. Conf. II. Union de antib. Moscova 31, V.—9. VII. 1956.
2. *** Antibiotiki, nr. 6 (32) 1952, Otbor microorganismo-produkţentov antibiotikov.
3. Alihanian S. I. Videlenie, hranenie i ulucişenie ştanţov-produţentov antibiotikov. Antibiotiki, nr. 3, 1956.
4. Alihanian S. I., Imogu selekţii produţentov antibiotikov. Antibiotiki, nr. 5, 1957.
5. Alihanian S. I., Goldat S. I., Clemikova S.F. Mindlin S. Z., Ispozovanie etilenimina selekţii ştanov produkţentov peniţilina. Antibiotiki, nr. 1, 1957.
6. Bentley Gloss, The genetic hazards of nuclear radiations, Science, vol. 126, nr. 3264, august 1957.
7. Erohina I. L., Alihanian S. I., Ispozivanie sverhodoz ultravioleta i otbor produkţentov antibiotikov. Conf. II. Union. de antib. Moscova 31, V.—9.VI.1956.
8. Gattani M., Îmbunătăţirea tulpinilor producătoare de penicilină prin acţiunea nitratului de uraniu. Science, 116, 3022, 1952.
9. Goldat S. I., Teteriaturik A. F., Alihanian S. I., Vliianie kombinirovanogo deosvia etilenimina ultravioleta na mutaţioni proţess i nekotorih produkţentov antibiotikov. Conf. II. Union. antib. Moscova 31.V.—9.VI.1956.
10. Kelner A., Fotoreactivation, American Scientist 5, p 22—25 1954.
11. Linshemer R. L., First steps toward a genetic chemistry, Science, VI, 57.
12. Lodzimierz Curilovicz şi Ştefan Slopek, Streptomicina. P.R.W.L., Varşovia 1950, p. 12.
13. Minlin S. Z., Alihanian S. I., Isledovania induţirovanoi izmencinoi vîznannoi ultravioletovînoi luciani i advora *A. rimosus.* Conf. II. Union. Moscova 1956.
14. Minlin S. Z., Alihanian S. I., Biochimiceskie mutanti *A. rimosus.* Antibiotiki 1, 1958.
15. Marvin I., Johnson, The obtainment of high yielding straiks, Buletin O.M.S., vol. VI, 2, 1952.
16. Racoviţă E., Problemele evoluţei. Ed. Tehnică, 1955.
17. Salle A. I., Fundamental Princeples of Bacteriology, p. 215—218, Mc-Graw, 1954, New York.
18. Stahman A. Mark, Stauffer I. P., Mutanti inductions aud *Penicillium notatum* limeau of methyl — bis (B. cloretilamine) Science, 1947, 106, 35.
19. Takahashi I., Polucenie i hranenie stamma *S. griseus* nosti. Antibiotiki, 6, 3, 142, 1953.

RODANURA DE BENZIL, AGENT STIMULATOR ÎN BIOSINTEZA TETRACICLINELOR

S. Niţescu, T. Gheorghiu, Al. Krupenschi şi M. Dogaru

Pentru mărirea producţiei de tetracicline se folosesc diverse substanţe, fie cu rol de precursor, fie cu rol de stimulator. Astfel, Gourewitch şi Lein, în 1955, au încercat metaboliţi intermediari, cum ar fi acidul chinic, acidul alchinic sau sărurile acestor acizi. Rezultatele obţinute de ei au fost îmbucurătoare numai la anumite tulpini de *Streptomyces aureofaciens.*

Vanek, în 1956, utilizează acidul iodacetic şi fluoracetic, însă cu rezultate inconstante.

Lucrarea de faţă are drept scop prezentarea datelor obţinute pe scară de laborator, semiindustrială şi industrială, prin utilizarea altor substanţe stimulatoare decît cele amintite mai sus.

Partea experimentală

S-au experimentat trei substanţe, şi anume:
— dimetilaminobenzaldehida;
— 2-mercaptobenztiazolul;
— sulfocianura de benzil (rodanura de benzil).

Lucrările au fost efectuate la un agitator mecanic rotativ, cu 180 rot/min, în flacoane erlenmayer de 500—700 ml.

Experienţele au fost completate şi verificate semiindustrial pe fermentatoare de 250 l, în staţia pilot a institutului, şi apoi industrial, pe fermentatoare de 50 t, la Fabrica Chimică nr. 2.

Tulpini de lucru au fost *Streptomyces aureofaciens* pentru biosinteza de clortetraciclină şi *Streptomyces rimosus* pentru obţinerea oxitetraciclinei.

Mediul de cultură întrebuinţat conţinea extract de porumb, ca sursă de azot organic, azotat de amoniu, pentru azotul anorganic, amidon, ca sursă de hidrocarbonate, carbonat de calciu şi clorură de sodiu.

Titrul în substanţă activă a fost determinat fotocolorimetric faţă de standarde internaţionale de clor-oxi-şi tetraciclină.

De la primele experienţe s-a constatat că dimetilaminobenzaldehida este indiferentă procesului de biosinteză al tetraciclinelor, iar 2-mercaptobenztiazolul, introdus în mediul de cultură, schimbă spectrul obişnuit de adsorbţie al tetraciclinelor pe filtrul violet (536 fotometrul Pulfrich), fapt ce indică o modificare în constituţia lor chimică (fig. 1 şi tabelele 1 şi 2).

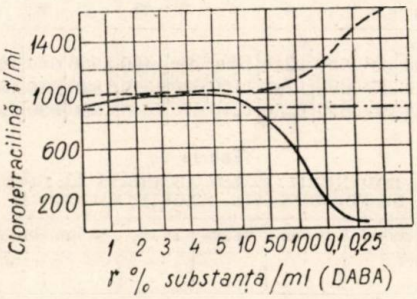


Fig. 1:
– – – – DABA (diaminobenzaldehidă)
– . – . – . Martor
——— 2—MBT (2-mercaptobenztiazol).

Acţiunea D.A.B.A. şi 2-M.B.T. asupra biosintezei tetraciclinelor. Rodanura de benzil, arătînd o tendinţă de stimulare, ne-a determinat să părăsim studiul primelor două substanţe şi să ne axăm cercetările mai amănunţit pe cea de-a treia.

În vederea stabilirii efectului stimulator al rodanurii de benzil, s-a experimentat adăugarea acestei substanţe la mediul de cultură în diverse concentraţii, începînd cu cantitatea de 1γ/ml pînă la 0,5 g/ml.

După experimentări repetate s-a constatat o creştere a titrului în clortetraciclină şi tetraciclină, proporţională

cu adăugarea rodanurii de benzil, pînă la o concentrație de 5 γ/ml. Rezultatele maxime și cele mai constante în același timpi s-au obținut la concentrația de 3 γ/ml. La concentrații ce depășesc 5 γ/ml, titrul în substanță activă scade proporțional cu creșterea concentrației în rodanură de benzil, ajungînd la zero la concentrația de 100 γ/ml.

În biosinteza tetraciclinei, rodanura de benzil este indiferentă în concentrații moderate (1—10 γ/ml) și are o acțiune inhibitoare peste aceste concentrații.

Pe scară de laborator, rezultatele sînt mult mai spectaculoase, randamentele în cazul adaosului de rodanură de benzil fiind cu circa 85% superioare martorului ce nu conține stimulator. Pe scară semiindustrială, dar în special pe scară industrială, randamentele se situează numai cu 45—60% superioare martorului (fig. 2 și tabela 3).

Acțiunea stimulatoare a rodanurii de benzil asupra tetraciclinelor. Dacă rodanura de benzil o adăugăm fracționat (în două sau trei porțiuni) în timpul procesului de biosinteză sau dacă o adăugăm după primele 20 de ore de fermentație, procesul nu se îmbunătățește cu nimic. Cu cît adăugăm mai tîrziu, cu atît randamentul scade și se apropie de martor (fig. 3 și tabela 4).

Din experiențele efectuate, a reieșit că adăugarea rodanurii de benzil chiar de la începutul fermentației are efectul cel mai bun.

Un lucru interesant se observă în cazul fermentațiilor anormale. Se știe că în instalațiile industriale, unde întreg procesul de biosinteză este dependent de buna funcționare a utilităților (centrala termică, compresoarele de aer steril etc.) un deranjament în buna lor funcționare aduce după sine

Tabela 1

ACȚIUNEA D.A.B.A. ÎN FERMENTAȚIA TETRACICLINELOR

M			1γ/ml			3γ/ml			5γ/ml			0,1γ/ml			0,25γ/ml		
A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt
810	600	1 200	800	1 180	600	830	580	1 200	800	590	1 240	740	510	1 010	790	360	980
900	580	1 360	825	1 400	610	900	590	1 360	890	590	1 396	810	500	1 100	760	420	740
910	610	1 300	790	1 360	600	900	600	1 310	860	620	1 360	850	570	1 025	810	480	690
920	640	1 400	940	1 380	620	890	610	1 400	870	630	1 380	850	540	1 100	800	570	720
860	560	1 200	830	1 190	580	840	540	1 200	810	570	1 160	470	500	970	700	490	520

Tabela 2

ACȚIUNEA 2-M.B.T. ÎN FERMENTAȚIA TETRACICLINELOR

M			1γ/ml			3γ/ml			5γ/ml			0,1γ/ml			0,25γ/ml		
A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt
810	600	1 200	830	610	1 140	830	590	1 310	840	585	1 260	900	600	1 200	900	610	1 240
900	580	1 360	920	600	1 400	890	610	1 270	910	540	1 400	920	590	1 160	930	630	1 240
910	610	1 300	900	600	1 260	920	630	1 280	900	540	1 280	890	630	1 300	895	615	1 280
920	640	1 400	940	650	1 390	960	650	1 440	900	620	1 450	900	630	1 400	960	600	1 350
860	560	1 200	890	540	1 300	890	590	1 180	890	580	1 180	840	570	200	890	540	1 200

Tabela 3

ACȚIUNEA RODANURII DE BENZIL ÎN DIFERITE CONCENTRAȚII
(fază de laborator)

M			1γ			2γ			3γ			4γ			5γ			10γ			100γ			0,25 g			0,5 g		
A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt
800	700	1200	850	680	1210	1000	700	1460	1700	680	1900	1680	680	1850	1700	630	1800	900	680	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
840	710	1250	870	690	1240	1100	680	1510	1840	640	1850	1690	680	1890	790	640	1700	870	670	980	—	—	—	—	—	—	—	—	—
860	690	1300	860	670	1250	1210	670	1640	1890	630	1950	1680	670	1830	760	630	1900	740	670	970	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabela 4

ACȚIUNEA RODANURII BENZIL ADĂUGATĂ LA DIVERSE ORE DE FERMENTAȚIE (CLORTETRACICLINA)

M.	3γ/ml	10 ore	24 ore	48 ore	64 ore	În două porțiuni:
A. T. Tt.						1. inițial 2. după 24 ore.
850	1 480	1 460	900	840	860	860
790	1 640	1 600	920	860	875	810
900	1 690	1 720	1 100	920	900	800
860	1 700	1 540	1 200	900	1 000	840

Explicații pentru tabele

M = martor fără rodanură de benzil.
A = clortetraciclina.
Tt = tetraciclină.
T = oxitetraciclină.
1, 2, 3 ... concentrația rodanurii de benzil din mediu.
800, 850, 1000, 1700 ... titrul în substanța activă în mediu de cultură.
D.A.B.A. = *p*-dimetilaminobenzaldehida.
2—M.B.T. = 2-mercaptobenztiazol.

Explicația pentru grafice:

Abscisă = titrul în substanță activă (γ/ml în mediul de cultură).
Coordonată = concentrație în rodanură de benzil (γ/ml — mediu de cultură).
Tabela 3 = coordonata reprezintă ore de fermentație.

Tabela 5

ACȚIUNEA RODANURII DE BENZIL 3γ/ml ÎN CONDIȚII NORMALE DE FERMENTAȚIE

M. real.			M. teoretic			Cond. anorm.			Cond. anorm.			Cond. anormale		
A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt	A	T	Tt
320	120	600	850	600	1 200	780	120	1 100	900	130	1 200	800	160	1 100
410	180	710	850	600	1 200	860	140	1 000	860	180	1 200	800	200	1 000
520	260	620	850	600	1 200	920	220	1 100	840	200	1 100	790	160	1 150

dereglarea întregului proces biologic. O deficienţă în instalaţia de apă de răcire a fermentatoarelor ridică temperatura de termostazie. O defectare la hala de compresoare privează fermentaţia de aerul necesar barbotajului şi aeraţiei mediului de cultură, dereglînd în mod fatal fermentaţia.

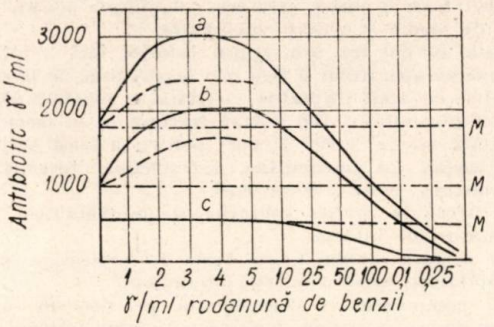


Fig. 2 :

a – clortetraciclină ; *b* – tetraciclină ; *c* – oxitetraciclină.
——— Scara de laborator
– – – – Scara semiindustrială şi industrială
.–.–. *M* (martor).

Acţiunea rodanurii de benzil adăugată la intervale diferite în timpul fermentaţiei (3γ/ml). Experimental, am putut realiza fermentaţii anormale la temperaturi înalte, în lipsă parţială de aer, sau cu materii prime, componente ale mediului de cultură, necorespunzătoare.

În cazul fermentaţiilor anormale, în medii cu adaos de rodanură de benzil, rezultatele au fost comparate cu un martor real şi cu un martor teoretic. Prin martor real s-a înţeles fermentaţia unui mediu de cultură fără rodanură de benzil, în condiţii anormale, iar martorul teoretic a fost reprezentat de valoarea teoretică a unei fermentaţii fără rodanură de benzil, în condiţii normale.

Din aceste experienţe s-a constatat că rodanura de benzil are un efect net regulator. Mediile ce conţineau rodanură de benzil, în cazul fermentaţiilor în condiţii anormale, îşi ridicau titrul în substanţă activă pînă la valoarea martorului teoretic. Martorul real scădea cu 50–60% faţă de martorul teoretic. Mediul de control în acest caz arată o creştere de 50–60% faţă de martorul real (tabela 5).

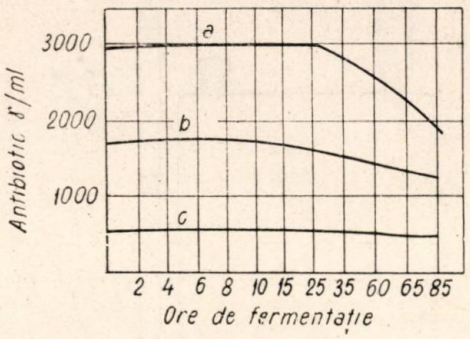


Fig. 3 :

a – tetraciclină ; *b* – clortetraciclină ; *c* – oxitetraciclină.

Concluzii

1. Rodanura de benzil are o acţiune net stimulatoare în biosinteza clortetraciclinei şi a tetraciclinei. Este indiferentă în biosinteza oxitetraciclinei.

2. Rodanura de benzil are o acţiune de agent regulator în cazul fermentaţiei anormale.

Bibliografie

1. Gourewitch A., Lein S., Brevet S.U.A., 2.712.517, 1955.
2. Pekar V., Cizeks, Musil S., Cehoslov. Microbiol. 1958, 3, 1.
3. Vaneks S., Tezele şi lucrările celei de-a doua conferinţe pentru antibiotice, Medghiz, Moscova.

PREZENTAREA UNUI MICROFERMENTATOR TUBULAR

T. Gheorghiu

În laboratoarele de cercetări din domeniul antibioticelor şi în cele care controlează şi conduc producţia industrială a acestora, fermentatoarele de dimensiuni mici sînt foarte căutate. Ele facilitează urmărirea unei fermentaţii prin probe succesive şi studiul unor parametri, oferind condiţii apropiate de fermentatoarele industriale. Însă, în mod obişnuit, aceste fermentatoare nu pot fi construite sub volumul de 10–20 l şi sînt supraîncărcate cu foarte multe dispozitive anexe care complică enorm funcţionarea şi manevrarea.

Pentru studierea problemelor pe care producţia de antibiotice le pune în mod curent, un fermentator de laborator trebuie să satisfacă următoarele condiţii :

1) să fie aerat prin introducere de aer steril şi dozabil ;

2) lichidul să aibă un minim de agitare pentru a da un miceliu uniform ;

3) să nu se infecteze uşor ;

4) să fermenteze cel puţin 300–400 cm³ mediu, spre a se putea lua mai multe probe de dozare din acelaşi vas pentru a urmări un proces ;

5) să fie de sticlă spre a se putea urmări direct evoluţia lichidului şi spumarea ;

6) să-şi ia uşor temperatura mediului fără a mai necesita căzi de apă cu temperatură anumită ;

7) să realizeze randamente mari la diverse fermentaţii de profunzime ;

8) să fie cît mai simplu, cerînd pe durata de fermentaţie o cît mai mică supraveghere pentru a funcţiona normal.

În lucrările întreprinse s-a pornit de la principiul agitării numai cu aer a mediului de cultură, deoarece agitarea mecanică aduce mari greutăţi la manevrarea şi menţinerea sterilităţii. În primele încercări s-a folosit un tip de vas de sticlă pentru cules gaze, de 1 000 cm³. Într-un orificiu de sus se monta, prin intermediul unui dop de cauciuc, un filtru de expirare a aerului. Al doilea orificiu de la partea superioară se folosea pentru însămînţare şi luat probe. Prin orificiul de jos pătrundea un barbotor care în decursul experienţelor a fost construit din diferite materiale şi a luat diferite forme şi poziţii. Aerul se trecea printr-un filtru de cărbune activ şi vată care se steriliza o dată cu aparatul la autoclavă.

Deoarece vasul mai sus descris nu oferea un transfer bun de oxigen şi avea multe dezavantaje, s-a trecut la experimentarea unui balon de sticlă cu fund rotund şi gît înalt, capacitate 1 000 cm³. Lateral, printr-un perete, primea un tub de sticlă de la filtrul de aer, care elibera aerul cu putere la fundul vasului printr-un singur orificiu. Aerul, care lovea puternic lichidul, dădea naştere în acesta la un curent ascendent în zona centrală şi altul descendent în zona periferică.

Transferul de oxigen era însă sub nivelul cerinţelor. Pentru mărirea suprafeţei de contact aer-lichid s-a recurs la dispersia fină a aerului prin trecerea acestuia printr-un filtru de pînză deasă. Pentru că şi acest tip de vas nu era satisfăcător din punct de vedere al transferului de oxigen — agitarea sa era insuficientă şi lichidul se evapora mult răcindu-se puternic — lucrările s-au îndreptat spre un vas construit special, foarte înalt faţă de volumul său şi care să permită un contact de durată mai mare între bulele de aer şi mediul de fermentaţie.

Fermentatorul tubular în forma sa finală se prezintă astfel: este construit dintr-un tub de sticlă termorezistentă, lung de 120 cm şi larg de 38 mm. La partea inferioară, deasupra unui

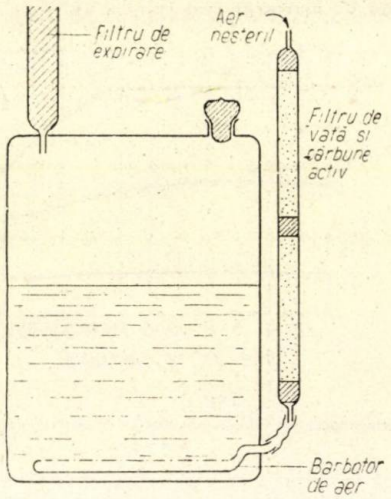


Fig. 1.

dop de cauciuc de diametrul tubului, se află o cameră de distribuţie a aerului formată dintr-o pînză ce este menţinută de un inel de sticlă. Aici aerul este adus steril de către filtrul cu vată şi cărbune printr-un tub intermediar alăturat fermen-

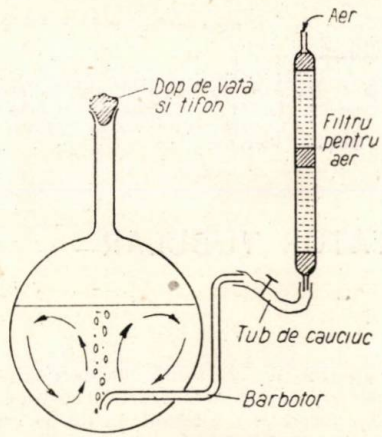


Fig. 2.

tatorului. La 10 cm de fund se află un orificiu prelungit cu un tub de cauciuc de circa 10 cm, alcătuind ştuţul de luare a probelor. La partea superioară, prin tuburi similare, se montează 2 vase de sticlă cu capacitate de cîţiva cm³ pentru antispumant şi precursori. Gîtul tubului se închide cu dop de vată şi tifon. Pe aici se introduce mediul şi se face însămînţarea la flacără (fig. 3).

Capacitatea de lucru este de 700—900 cm³, în funcţie de puterea de spumare a lichidelor. Aparatul cu mediul şi filtrul anex se sterilizează în autoclavă. Aerul trecînd prin pînză se dispersează în bule foarte mici şi, parcurgînd un drum lung prin lichid, oferă un foarte bun transfer de oxigen şi o agitare uniformă.

În legătură cu dozarea aerului introdus, s-a renunţat la sistemul dificil al dif-manometrului şi, pentru că vasul folosit era îngust şi înalt, s-a introdus un sistem original. Există o relaţie între cantitatea de aer dat în unitatea de timp la un anumit volum de lichid şi aerul aflat, la un moment dat, sub formă de bule în acel lichid. Aerul ce se găseşte sub formă dispersată va ridica nivelul lichidului cu atît cît reprezintă volumul tuturor bulelor. Variaţii mici de volun sînt uşor sezisate datorită îngustimii fermentatorului. Pentru a dirija aeraţia, s-au construit curbe pe cale experimentală. S-a captat şimăsurat precis aerul ce ieşea prin dopul de vată, în unitatea de timp; s-a notat pe tub nivelul mediului în starea de neaerare. Dîndu-i-se lichidului un anumit volum de aer pe minut, nivelul mediului ocupa o anumită poziţie faţă de poziţia de repaus. Din punctele obţinute experimental s-a putut trasa o curbă, care are valabilitate pentru acelaşi volum de mediu şi aceeaşi viscozitate.

Probele se pot lua prin ştuţul inferior fără a întrerupe funcţionarea aparatului şi fără nici o precauţie de sterilitate.

Lucrînd cu acest dispozitiv, activitatea maximă obţinută la penicilină a atins 3 700 U/cm³, în timp ce în fermentaţia industrială numai 3 000 U/cm³ pentru aceeaşi tulpină şi acelaşi mediu. La aureomicină, tetraciclină, teramicină şi streptomicină, peste 2 000 U/cm³.

Vom trece în revistă calităţile şi dezavantajele microfermentatorului tubular:

1. Se asigură condiţii foarte bune de fermentare obţinîndu-se activităţi mari şi miceliu abundent.

2. În comparaţie cu fermentaţia pe flacoane agitate, aparatul descris se apropie mai mult de fermentatorul industrial.

3. Menţine uşor sterilitatea.

4. Prin forma sa, care îi dă o suprafaţă mare în contact cu aerul înconjurător, şi din cauza evaporării reduse a lichidului de cultură, aparatul menţine mediul la temperatura camerei termostat.

5. Din cantitatea de mediu 600—700 ml se pot lua multe probe.

6. Necesită puţină supraveghere, putînd fi lăsat să lucreze singur 10—16 ore.

7. Aparatul fiind de sticlă înlesneşte urmărirea procesului prin vedere directă.

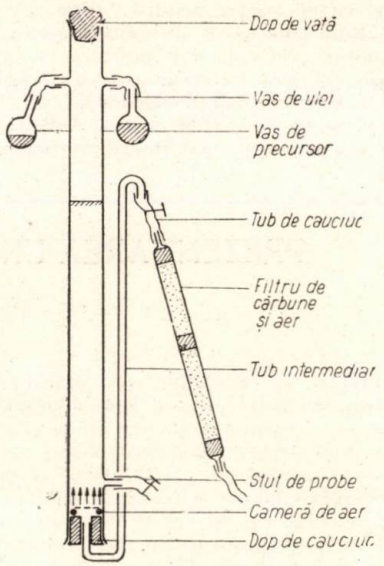


Fig. 3.

8. Se mînuieşte uşor şi favorizează unele operaţii dificile cum ar fi: însămînţarea, luarea probelor la flacără, adaosul de antispumant sau precursor pe parcurs, protejarea cu instalaţii de abur tot timpul fermentaţiei spre a nu se infecta etc.

9. Are posibilitatea dozării simple a aerului.

10. Aparatul poate fi utilizat în diverse procese de fermentare, cu ciuperci, actinomycete etc.

Dezavantaje:

1. Datorită lungimii sale, este nevoie de autoclave mari pentru sterilizare.

2. După 9—10 şarje este nevoie a se înlocui unele tuburi de cauciuc ce leagă între ele diverse piese ale aparatului şi trebuie schimbată pînza de dispersie a aerului.

În încheiere, trebuie să spunem că în prezent fermentatorul tubular a devenit un mijloc foarte utilizat în laboratorul de micologie şi staţia pilot a filialei I.C.C.F. Iaşi.

CONSIDERAȚII ÎN LEGĂTURĂ CU BIOSINTEZA PENICILINAZEI ȘI OBȚINEREA SERULUI ANTIPENICILINAZIC

Gr. Teodorovici și S. Zingher

Penicilinaza, substanță enzimatică ce inactivează specific penicilina, prezentă îndeosebi la bacterii, a fost semnalată încă din anul 1940 de către Abraham și Chain [1]. De atunci au fost întreprinse cercetări variate privind natura și proprietățile acesteia, diferențiindu-se penicilinaze atît intracelulare, cît și extracelulare [8, 9, 12, 19]. În ultimii ani s-au putut obține produse purificate și chiar penicilinază în stare cristalină [13, 17, 18, 19]. Deosebit de interesante sînt lucrările referitoare la relația dintre rezistența unor bacterii la penicilină și elaborarea de penicilinază, precum și problema inactivatorilor acesteia [2, 3, 4, 21]. Aplicațiile practice ale penicilinazei sînt numeroase și explică interesul acordat acestei probleme [3, 6, 10, 14, 15, 16, 20].

Încercările întreprinse de noi au avut ca prim scop obținerea unei penicilinaze cu titru ridicat, ușor purificabilă, necesară pe de o parte industriei de antibiotice iar, pe de altă parte, preparării unui ser antipenicilinazic.

Studiul biosintezei penicilinazei

Este cunoscut că biosinteza enzimei în condiții optime depinde de numeroși factori, fiecare avînd rol hotărîtor, penicilinaza prezentîndu-se ca rezultat al unui metabolism complicat al celulei microbiene [5]. Astfel, elaborarea de penicilinază la titruri ridicate este în funcție pe de o parte de calitatea tulpinii producătoare și, de pe altă parte, de compoziția mediului de cultură și *p*H-ul acestuia, de aerația culturii, de temperatura și durata incubației etc.

Pentru aceste considerente am căutat să alegem un mediu de cultură corespunzător atît în ceea ce privește randamentul cît și posibilitățile de purificare mai ușoare ale enzimei. Mediile folosite au fost: *1*) bulionul peptonat 1%, 3% și 5%; *2*) macerație infuzie de carne + hidrolizat în mediul acid de carne, mediu preconizat de P. Condrea și colab. [7] pentru prepararea toxinei tetanice. Acest mediu a fost modificat de noi prin adăugarea de hidrolizat de cazeină în proporție de 1/10 și glucoză 0,3%; *3*) mediul cu extract de porumb (fără precursor) după formula folosită pentru fermentația *P. chrysogenum*; *4*) mediul sintetic propus de Bardarov. Pentru toate mediile *p*H-ul a fost de 7,2.

Procesul de biosinteză a fost cercetat, în paralel, atît în culturi agitate (agitație pendulară) în flacoane erlenmeyer, cît și în culturi staționare folosind flacoane Fernbach, menținute la 37°C, iar ca tulpină producătoare *B. subtilis Londra*, germen ce elaborează intens penicilinază extracelulară.

Titrarea activității lichidelor de cultură s-a făcut zilnic, utilizînd în acest scop o metodă difuzimetrică modificată de noi cu citirea rapidă și interpretarea corectă a rezultatelor după 8—10 ore de termostazie la 37°C. Ca unitate de penicilinază a fost considerată cantitatea minimă de enzimă capabilă să inactiveze o unitate de penicilină în timp de 1 oră la 37°C și la *p*H = 7,2.

Rezultatele experimentărilor noastre au arătat că procesul de biosinteză variază de la mediu la mediu, un factor hotărîtor fiind reprezentat și de condițiile de aerație ale culturilor. În cazul bulionului simplu, cu care am obținut activități relativ ridicate, cantitatea de peptonă joacă, de asemenea, un rol însemnat. Cele mai bune rezultate au fost date de bulionul peptonat 1%, titrurile maxime de enzimă întîlnindu-se între a 4-a și a 6-a zi, în culturi agitate, ceea ce confirmă și cercetările întreprinse în 1955 la I.C.A.B. București. În culturi staționare, elaborarea de penicilinază pe mediul cu bulion peptonat este cu mult mai redusă.

În timpul cultivării *p*H-ul mediului crește de la 7,2 la 7,8 (verificat potențiometric), creșterea fiind concordantă cu activitatea maximă a lichidului. Adaosul de glucoză la mediu, în proporție de 0,1—0,2%, realizează o curbă a activității ca și la martor. Trecînd peste această cantitate se observă o scădere bruscă a titrului datorită acidifierii mediului. Nu au fost obținute rezultate superioare prin introducerea de penicilină în mediu nici înainte de însămînțare și nici în timpul procesului de biosinteză.

Mediul cu extract de porumb a dat rezultate net superioare bulionului peptonat. Activitatea lichidului de cultură în condiții de aerare puternică (culturi agitate) a fost, în a 5-a

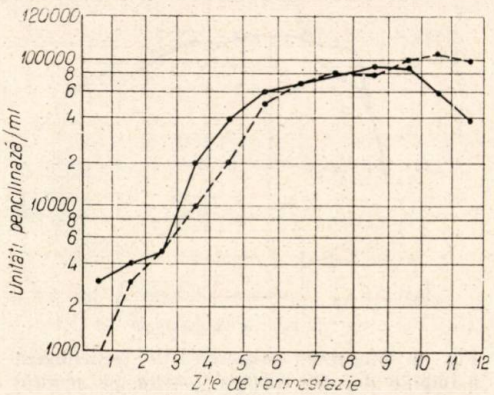


Fig. 1. Dinamica producerii de penicilinază a tulpinii de *B. subtilis Londra* pe mediul cu extract de porumb:
——— Culturi agitate
– – – – Culturi staționare

zi de cultivare, de două ori mai mare decît în condițiile culturilor staționare. Începînd însă din a 7-a zi, titrul penicilinazei, în culturi staționare, egalează și apoi depășește net activitatea lichidelor din culturile agitate ajungînd maximum în a 11-a, a 12-a zi (fig. 1).

Folosind mediul macerație infuzie de carne + hidrolizat de carne în mediul acid, activitățile atît în culturi agitate, cît și în culturi staționare, au fost mult mai mici în comparație cu mediul cu extract de porumb. Pentru a îmbunătăți randamentul mediului am adăugat hidrolizat de cazeină în proporție de 1/10 și 0,3% glucoză, obținînd în a 13-a zi de cultivare, în flacoane Fernbach (culturi staționare), activități de peste 100 000 U/ml penicilinază.

Un alt mediu cu care am obținut rezultate foarte bune, în culturi staționare, a fost mediul sintetic propus de S. Bardarov [5], a cărei compoziție se apropie foarte mult de aceea a mediului Sauton. Pe acest mediu, în culturi agitate, se obține cu *B. subtilis Londra* o creștere rapidă a biomasei, maximum de activitate fiind atins în a 5-a zi, titrul penicilinazei fiind însă relativ scăzut. În culturi staționare, *B. subtilis Londra* crește mai lent, dezvoltînd văl după 48 ore, dar activitatea se ridică brusc în a 5-a, a 6-a zi și atinge maximum în a 10-a, a 11-a zi depășind cu de peste 10 ori titrurile obținute în culturile agitate, după care, în următoarele zile, titrul scade brusc (fig. 2).

Rezultatele bune obținute pe mediul preconizat de Bardarov în culturi staționare, cît și pe mediul macerație infuzie de carne + hidrolizat de carne în mediul acid, la care am adăugat hidrolizat de cazeină și glucoză, ne-au determinat să reținem aceste două medii pentru cercetările ulterioare. Filtratul obținut după trecerea prin filtru Seitz a servit pentru imunizarea animalelor în scopul obținerii unui ser antipenicilinazic.

În continuare am cercetat biosinteza penicilinazei folosind diverse tulpini microbiene, atît tulpini de colecție ale unor germeni cunoscuți ca producători de penicilinază, cît și diferite bacterii izolate din fermentatoarele infectate în cursul procesului de biosinteză a penicilinei, precum și stafilococi patogeni penicilino-rezistenți. Cultivarea acestor

tulpini s-a făcut pe mediul Bardarov, în culturi staţionare, în condiţiile enunţate.

Activităţile cele mai remarcabile au fost obţinute cu unele tulpini izolate din fermentatoare, tulpini identificate ca *Escherichia intermedium* şi *Escherichia freundii*, remarcîndu-se o strînsă corelaţie între gradul de rezistenţă la penicilină a acestora şi masivitatea elaborării de penicilinază.

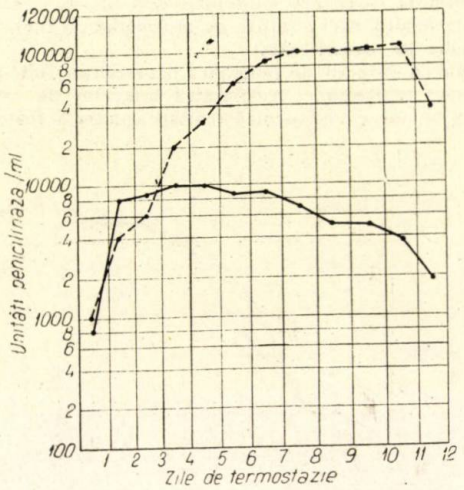


Fig. 2. Dinamica producerii de penicilinază a tulpinii de *B. subtilis Londra* pe mediul Bardarov.

——— Culturi agitate
– – – – Culturi staţionare

În figura 3 este redată curba producerii de penicilinază a unor asemenea tulpini. După cum rezultă, maximum de activitate enzimatică a fost între a 10-a şi a 11-a zi. Intensitatea producerii de penicilinază întîlnită la aceste microorganisme (80 000 U/ml) explică inactivarea rapidă şi totală a penicilinei din lichidele de cultură în infecţiile accidentale survenite în cursul procesului industrial de biosinteză a acestui antibiotic.

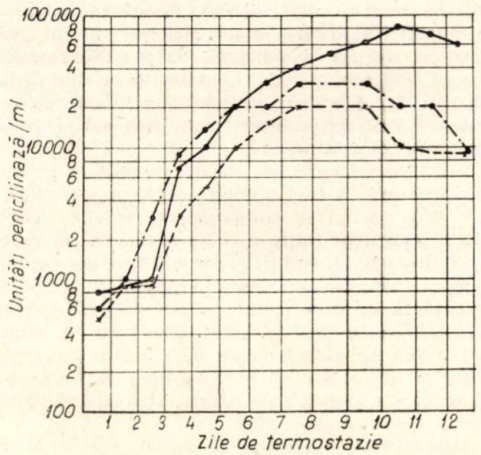


Fig. 3. Producerea de penicilinază de către unele tulpini de *E. freundii* şi *E. intermedium* pe mediul Bardarov, în culturi staţionare:

——— E. freundii (R_{13})
–·–·– E. Intermedium ($R_3/_5$)
– – – – E. freundii ($R_1/_{27}$)

În ceea ce priveşte elaborarea de penicilinază de către stafilococi, se ştie că numai stafilococii rezistenţi în mod natural sau care cîştigă rezistenţa la penicilină „in vivo", în urma administrării acestui antibiotic timp îndelungat, produc această enzimă. Astfel se caută să se explice penicilino-rezistenţa stafilococilor, germeni care în ultimii ani se dovedesc din ce în ce mai rezistenţi [19]. În figura 4 este redată curba producerii de penicilinază pe mediul Bardarov a unor tulpini de stafilococ penicilino-rezistente, dinamica producerii de enzimă şi titrul acesteia, variind de la tulpină la tulpină. Se remarcă îndeosebi o scădere a titrului în a 8-a zi după care activitatea creşte din nou. Se pare că variaţiile survenite în cursul biosintezei se datoresc punerii în libertate a enzimei endocelulare printr-un proces de autoliză microbiană.

Faptul că pe mediul sintetic propus de Bardarov stafilococii penicilino-rezistenţi elaborează penicilinază în cantităţi apreciabile ne-a determinat să folosim acest mediu pentru obţinerea unei penicilinaze stafilococice mai uşor de purificat, ce va fi folosită în cercetările ulterioare pentru obţinerea unui ser specific antipenicilinazic.

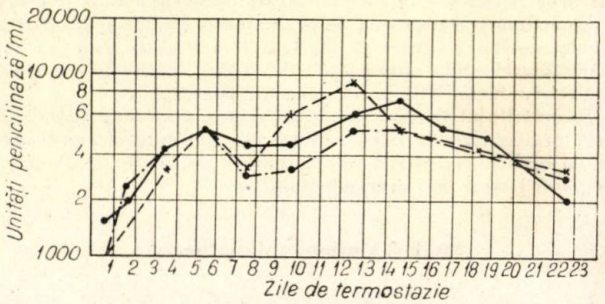


Fig. 4. Producerea de penicilinază de către unele tulpini de stafilococ penicilino-rezistente pe mediul Bardarov în culturi staţionare.

Obţinerea serului antipenicilinazic

Una din calităţile deosebit de importante ale penicilinazei este şi funcţia antigenică a acesteia [4]. Astfel, încă din 1945, P e r l s t e i n şi L i e b m a n au obţinut un ser precipitant antipenicilinazic, prin injectarea pe cale intravenoasă a penicilinazei la iepuri. Mai tîrziu, în 1947, H o u s e w r i g h t şi H e n r y [11] au preparat şi ei un asemenea ser şi au stabilit că între penicilinază şi serul antipenicilinazic are loc o reacţie asemănătoare cu reacţiile antigen-anticorp. Seruri antipenicilinazice avînd proprietăţi neutralizante, aglutinante, precipitante şi fixatoare de complement au fost obţinute în ultimul timp şi de către alţi autori, printre care: T a c k i n g, M a r c o v şi B a r d a r o v, B a r d a r o v, G ö r e n [4, 14, 15,]. Într-o serie de cercetări recente M a r c o v, B a r d a r o v şi P o p o v [15] şi apoi B a r d a r o v [4], au ajuns la concluzia că, în mod practic, serul antipenicilinazic poate fi folosit pentru obţinerea unei imunităţi pasive care alături de efectul terapeutic al penicilinei să lichideze infecţiile provocate de germeni penicilino-rezistenţi producători de penicilinază.

Situaţia îngrijitoare în care ne găsim prin marele număr de tulpini de stafilococ rezistente la penicilină şi producătoare de penicilinază ne-a determinat să încercăm prepararea unui ser antipenicilinazic care să poată fi administrat în tratamentul infecţiilor stafilococice rezistente la penicilină. În acest scop am trecut la imunizarea unor loturi de iepuri folosind ca antigen filtratul unei culturi în bulion de *B. subtilis Londra* cu o activitate de 60 000 U Pz/ml. Durata imunizării a fost de 30 zile cu un interval între inoculări de 5 zile, administrîndu-se în total, pe cale venoasă, 700 000 U Pz. Titrurile serurilor obţinute în urma acestei imunizări au fost scăzute, activitatea lor neutralizantă, verificată după tehnica propusă de B a r d a r o v [6], variind între 1/8 şi 1/32.

În faţa acestor rezultate nesatisfăcătoare am trecut la experimentarea unor alte scheme de imunizare folosind ca antigen penicilinază în doze mari, preparată cu tulpina de *B. subtilis Londra* pe mediul sintetic propus de Bardarov Administrarea s-a făcut tot pe cale venoasă, intervalul dintre inoculări fiind de 5 zile. Durata imunizării : 25 zile, cantitatea de penicilinază injectată a fost de 1 950 000 U Pz. Animalele au suportat bine inoculările. Titrul neutralizant al serurilor

obținute a variat de data aceasta între 1/128 și 1/256, reacția de precipitare în inel cu antigen colorat (penicilinaza) a fost pozitivă între 1/64 și 1/128. Reacția de aglutinare, folosind ca antigen *B. subtilis Londra*, a fost pozitivă la titruri scăzute (1/80) dar totuși semnificative.

Rezultatele arată că pentru obținerea unui ser antipenicilinazic activ este necesară o imunizare sistematică a animalelor cu cantități masive de penicilinază, în volum mic și concentrație mare. Experiențele noastre sînt în curs și urmăresc aplicarea unor noi scheme de imunizare și folosirea unei penicilinaze purificate.

Bibliografie

1. Abraham E., Chain E., Natura, 1940, vol. 146, p. 837.
2. Bardarov S., Antibiotiki, 1957, nr. 2, p. 19–21.
3. Bardarov S., Prîroda, 1953, nr. 6, p. 26–29.
4. Bardarov S., „Contribuții la lupta împotriva penicilino-rezistenței", Com. Acad. R.P.R., Fil. Iași, mai 1957.
5. Bardarov S., „Biosinteza penicilinei". Com. Acad. R.P.R. Filiala Iași, mai 1957.
6. Bardarov S., God na med. Fak. (Sofia), 1949/1950, tom XXIX, p. 27.
7. Condrea P. și colab., Arch. roum. path exper. microbiol., 1957, tom. XVI. nr. 2, p. 211–218.
8. Florey W. H., Chain E., Heatley G., Antibiotics, vol. 2 Oxford Univ. Press, 1949, p. 1090–1110.
9. Goriri L., Torriani A., Nature, 1947, tom. 160, p. 332–333.
10. Henry R., Housewright R., J. Biol. Chem, 1947, vol. 167, nr. 2, p. 559.
11. Housewright R., Henry R., J. Bact., 1947, vol. 53, nr. 2, p. 241.
12. Housewright R., Henry R., J. Biol. Chem., 1947, vol. 167, nr. 2, p. 553.
13. Kogut M., Pollok M. R., Tridgell, Biochem, J., 1956, vol. 62, nr. 3, p. 391.
14. Marcov W., Bardarov S., Popov E., Izvestia na Mikrobiologiceski Institut, Sofia, 1954, caiet V, p. 45–67.
15. Marcov W., Bardarov S., Popov E. J.M.E.I., 1955, nr. 5, p. 76–82.
16. Minno A. M., Davis G. M., J.A.M.A., 1957, vol. 165, nr. 3, p. 222–224.
17. Pollok M. R., Torriani A. M., Tridgell, J. Biochem. 1956, v. 62, nr. 387.
18. Ravici V., Antibiotiki, 1948, III, p. 6–19.
19. Teodorovici Gr. și colab., Rev. Medico-Chirurg., Iași 1957, nr. 2, p. 349–356.
20. Teodorovici Gr., Zinger S., „Penicilinaze și antipenicilinaze" sub tipar în: Microbiol. Parazit. Epidem. 1958, nr. 5.
21. Vaczi și Urii, Acta Microbiol. Acad. Sci. Hung., 1954, tom II, nr. 1–2, p. 167–177.
22. Welsch M., C. R. Soc. Biol., 1947, t. IV, p. 852.

CONTRIBUȚII ÎN PROBLEMA OBȚINERII UNUI PRODUS INTERMEDIAR CU RANDAMENT RIDICAT, ÎN PROCESUL DE EXTRACȚIE A CLORTETRACICLINEI

W. Unterman și R. Toma

Complexitatea structurală a tetraciclinelor, polaritatea lor pronunțată, explică formarea unei serii de combinații chimice ale tetraciclinelor cu diverși agenți chimici. Astfel, au fost obținuți o serie de complecși metalici ai tetraciclinelor cu cloruri feroase, ferice, cuproase, de nichel, cobalt, zinc, magneziu.

Albert și Rees vorbesc despre „Aviditatea tetraciclinelor pentru cationii metalelor", iar Kirk-Othmer, Regna și Solomons, bazați pe aceste proprietăți, preconizează precipitarea tetraciclinei din soluția nativă cu anumite perechi de ioni metalici polivalenți, ca de exemplu Ba și Mg.

Într-un articol recent, Elkina și colab. [1] relatează despre complexul de Ba și Mg, utilizat la extracția clortetraciclinei. Un patent german din 1957 [5], utilizează precipitarea tetraciclinelor din soluțiile lor native prin adăugarea de ioni ferri, în prezența unor substanțe tensioactive, urmată de extracția tetraciclinelor din complexele formate, cu diverși solvenți.

Din punct de vedere al structurii combinațiilor formate, cercetările recente ale lui Gans și Higuki [2], Ishidate și Sakaguchi indică formarea unor complecși metalici ai tetraciclinelor, ca urmare a unor fenomene de chelatare. De asemenea, într-un patent referit de curînd în literatură [6], se relatează despre formarea unor chelați ai tetraciclinelor cu metalele.

Separarea clortetraciclinei din soluția nativă se face prin precipitarea ei sub formă de complex calcic insolubil în apă, stabilindu-se *p*H-ul la aproximativ 7,5 cu ajutorul Na_2CO_3.

Complexul se formează pe seama calciului preexistent în soluția nativă.

După Grove și Rundall [3] în complexul calcic, un atom de calciu se leagă la o moleculă de clortetraciclină.

Ne-am propus să studiem posibilitatea obținerii unor produși, intermediari (complecși), superiori complexului calcic, din punct de vedere al randamentului și al activității.

S-au experimentat următoarele variante:

1. Obținerea unui complex de Ca-Ba-Mg prin introducerea de ioni Ba și Mg în soluția nativă de clortetraciclină (ce conține calciu) și precipitarea cu Na_2CO_3 sau cu NaOH.

2. Obținerea unui complex de Ca si Ba.

3. Obținerea unui complex de Ca și Mg.

Mediul de cultură a fost acidulat atît cu HCl, cît și cu acid oxalic.

Redăm în tabela 1 rezultatele experiențelor noastre datele reprezentînd media a cinci probe, efectuate pentru fiecare gen de complex.

Tabela 1

ACTIVITĂȚILE MEDII ȘI RANDAMENTELE OBȚINUTE LA COMPLEXARE ÎN COMPARAȚIE CU PROBA MARTOR

Nr. crt.	Felul probelor	Agent de acidulare	Agent alcalinizant	Activitate medie, γ/mg	Randament mediu, %	Creștere față de martor %
1	Martor (complex calcic)	HCl	Na_2CO_3	250	65	—
2	Complex Ca-Ba-Mg	HCl	Na_2CO_3	314	81	16
			NaOH	356	71	6
3	Complex Ca-Ba	$(COOH)_2$	Na_2CO_3	410	89	24
			NaOH	475	84,8	19,8
		HCl	Na_2CO_3	366	80,4	15,4
			NaOH	415	80	15
		$(COOH)_2$	Na_2CO_3	437	85,3	20,3
			NaOH	442	79,3	14,3
4	Complex Ca-Mg	$(COOH)_2$	Na_2CO_3	545	82	17
			NaOH	585	78	13

Discuția rezultatelor

1. Acidularea mediului de cultură cu acid oxalic în loc de HCl duce la obținerea unei soluții native cu activitate cu circa 30% mai mare. Astfel, din același mediu, prin acidularea cu HCl se obține o activitate de 1 500 γ/ml, iar prin acidulare cu acid oxalic se obține o activitate de 1 960 γ/ml.

2. Precipitarea clortetraciclinei din soluția nativă acidulată cu HCl, sub formă de complex de Ca-Ba-Mg, cu ajutorul Na_2CO_3 sau a NaOH, conduce la un randament cu 16%, respectiv 6%, mai mare față de complexul calcic obișnuit. În cazul acidulării mediului de cultură cu acid oxalic, în experiențele de mai sus se obțin randamente superioare probei martor cu 23 respectiv 19,8%.

3. Precipitarea clortetraciclinei din soluţia nativă acidulată cu HCl, sub formă de Ca-Ba, cu Na_2CO_3 sau NaOH, are drept rezultat obţinerea unui randament superior probei martor cu 15,4—15%. Prin acidularea mediului de cultură cu acid oxalic, la acelaşi complex de Ca-Ba se obţin randamente superioare martorului cu 20,3 respectiv 14,3%.

4. Precipitarea clortetraciclinei din soluţia nativă acidulată cu acid oxalic sub formă de complex de Ca-Mg, cu Na_2CO_3 sau cu NaOH, conduce la randamente superioare probei martor, cu 17, respectiv 13%.

5. Activitatea miligramică a complecşilor obţinuţi cu NaOH este mai mare decît activitatea complecşilor obţinuţi cu Na_2CO_3, deoarece în acest de al doilea caz precipită în plus o cantitate de balast ($CaCO_3$).

6. Randamentele complecşilor obţinuţi cu NaOH sînt mai mici faţă de complecşii obţinuţi cu Na_2CO_3. Aceasta se datoreşte probabil unei uşoare inactivări sub acţiunea NaOH, în timpul complexării.

Pentru a vedea dacă NaOH nu acţionează în direcţia transformării totale a clortetraciclinei într-un compus inactiv din punct de vedere biologic, izoclortetraciclină [4], din complecşii ce au fost obţinuţi cu NaOH a fost extras produsul pur. Clortetraciclina astfel obţinută s-a dovedit a avea activitatea biologică regulamentară. Activitatea biologică a fost determinată de către laboratorul de bacteriologie al Filialei I.C.C.F. Iaşi.

Concluzii

În urma cercetărilor întreprinse, se constată:

1. Utilizarea acidului oxalic pentru acidifierea mediului de cultură permite obţinerea unei soluţii native cu o activitate superioară aceleia obţinute prin acidularea mediului cu HCl.

2. Complecşii de Ca-Ba-Mg, Ca-Ba şi Ca-Mg prezintă o activitate miligramică superioară complexului calcic.

3. Randamentele la complexare sînt superioare faţă de randamentul la obţinerea complexului calcic de clortetraciclină.

4. Activităţile mari ale complecşilor obţinuţi pot influenţa favorabil asupra procesului de saturaţie a clortetraciclinei din complex.

5. În urma utilizării NaOH nu s-a constatat transformarea clortetraciclinei într-un izomer inactiv din punct de vedere biologic. Urmează, în continuarea lucrării, stabilirea condiţiilor de obţinere a clortetraciclinei pure din complecşii obţinuţi.

Bibliografie

1. Elkina E. I., Kann A. M., Iehontova L. F., Mediţinskaia promîşlennosti U.R.S.S., 1957, nr. 11 (noiembrie), p. 6.
2. Gans E., Takeru Higucki, J. Am. Pharm. Assoc. 1957, vol. XXVI (august), p. 438.
3. Grove D., Randall W., „Essay methods of antibiotics „New York 1955, p. 62.
4. Kozybski T., Kurylowicz W., Antibiotiki, Varşovia, 1955.
5. * * *, D.B.P. 952 632 (Fabrikwerke Höchst, Dr. F. Linder şi colab.), Pharm. Ind. 1957, nr. 4, p. 157.
6. * * *, Patent R.F.G. 949 393 (American Cyanamid Co., H. Mendelsohn) Referativnîi Jurnal Himia 1958, nr. 8, 9049.
7. Regna P., Solomons A., J. Am. Chem. Soc., 1951, nr. 9, p. 4211.

DOZAREA FORMOSULFATIAZOLULUI DIN GRANULE, ÎN AMESTEC CU CĂRBUNE MEDICINAL

R. Simionovici şi G. Mihalca

Determinarea cantitativă a formosulfatiazolului în preparate farmaceutice prezintă dificultăţi, mai ales din cauză că această substanţă este foarte puţin solubilă în apă, acizi diluaţi şi solvenţi organici.

Pentru a putea efectua determinarea formosulfatiazolului în amestecul menţionat se impune izolarea substanţei din amestec, care este constituit în cea mai mare parte din cărbune activ (70%), urmată de hidroliza substanţei şi dozarea ulterioară a sulfatiazolului format prin metodele cunoscute: nitritometrie sau bromometrie [1, 2, 3, 4, 5]. Condiţiile de hidroliză indicate în literatură fiind variate, am efectuat determinările în prealabil pe substanţă pură, pentru a stabili condiţiile cele mai corecte de lucru, experimentînd două variante.

S-a efectuat o hidroliză alcalină cu cantităţi mici (10—20 ml) de soluţie de hidroxid de sodiu 30% (varianta I) sau cu hidroxid de sodiu *n* diluat cu apă pînă la 250 ml (varianta II). Folosind varianta I, s-au obţinut rezultate neconcordante, iar în varianta II, mai comodă, s-au obţinut rezultate ce nu au variat mai mult de ±2%. Am încercat să aplicăm această variantă la determinarea formosulfatiazolului din amestecul de analizat.

După efectuarea hidrolizei, amestecul nu a putut fi filtrat prin nici unul din procedeele uzuale (filtru drept sau plisat, creuzet filtrant, pastă de hîrtie de filtru), pentru a se putea obţine o soluţie suficient de incoloră şi clară care să se preteze la dozarea bromometrică sau nitritometrică.

Pe de altă parte, variind cantităţile de amestec luate în lucru am observat că rezultatele erau cu atît mai mici, cu cît cantitatea de amestec era mai mare, probabil datorită faptului că sulfamida era reţinută în parte de cărbune. Ar fi fost necesară o eluare cu cantităţi succesive de apă alcalinizată, ceea ce ar fi adus o mărire considerabilă de volum şi respectiv un inconvenient în tehnica de lucru următoare.

Dozarea sulfamidelor prin titrare în mediu neapos [6]. este semnalată în literatură şi, prin analogie cu produşi similari, am considerat că poate fi aplicată şi în cazul nostru. Pentru stabilirea solventului celui mai convenabil, s-au făcut încercări cu piridină, metanol, etilendiamină, dimetilformamidă şi am constatat că ultimul solvent se pretează cel mai bine. Indicatorul folosit a fost albastru de timol.

Partea experimentală

S-a lucrat pe o substanţă al cărui conţinut a fost verificat bromometric şi găsit corespunzător condiţiilor oficinale.

A. **Stabilirea metodei de dozare a substanţei**

1. *Reactivi necesari*: Dimetilformamidă şi metoxid de sodiu soluţie 0,1 *n*.

Indicator: soluţie 0,3% albastru de timol în metanol anhidru.

2. *Modul de lucru*: Circa 0,20 g substanţă, exact cîntărită, se dizolvă în 20 ml dimetilformamidă neutralizată în prealabil, se adaugă 2 picături indicator şi se titrează încet cu soluţia de metoxid de sodiu 0,1 *n* pînă la coloraţie albastră. 1 ml metoxid de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,02552 g sulfatiazol.

Substanţa analizată a arătat un conţinut în sulfatiazol cuprins între 81,7 şi 83,0% (tabela 1).

Tabela 1

Proba	Formosulfatiazol luat, g	Sulfatiazol		Diferenţe faţă de medie
		găsit, g	procente, %	
1	0,2090	0,1723	82,46	+0,21
2	0,2028	0,1657	81,70	−0,55
3	0,1993	0,1657	83,00	+0,75
4	0,1994	0,1631	81,86	−0,39
		Media	82,25	

B. **Dozarea formosulfatiazolului din granule**

S-a preparat un amestec, după formula produsului Carbotiazol folosind substanţă cu un conţinut de 82,2% sulfatiazol. Procentul de sulfatiazol în amestec este de 16,44 g.

Modul de lucru : Circa 0,60 g granule, în prealabil pulverizate, exact cîntărite, se aduc într-un flacon conic prevăzut cu dop şlefuit şi se extrag în 3 rînduri cu cîte 7 ml dimetilformamidă; lichidele extractive se filtrează printr-un filtru mic într-un flacon conic de capacitate 50 ml, cu dop şlefuit (în timpul filtrării pîlnia se acoperă, iar operaţia de filtrare să nu depăşească 10 minute). Filtratul se diluează cu 10 ml dimetilformamidă, se adaugă o picătură de indicator (albastru de timol 0,1%) şi se titrează repede cu metoxid de sodiu 0,1*n* pînă la coloraţie verde intens. Se astupă flaconul, se lasă în repaus 5 minute şi se continuă titrarea pînă la coloraţie violet-cenuşie. Coloraţia indicatorului la punctul de echivalenţă este modificată, deoarece lichidul extractiv este uşor colorat; acest fapt nu afectează însă exactitatea rezultatelor. În paralel, se titrează aciditatea unui volum egal de dimetilformamidă cu metoxid de sodiu 0,1 *n*, la acelaşi indicator. Cantitatea de metoxid folosită la neutralizare se scade din cantitatea folosită la titrarea probei de analizat. Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 2.

Tabela 2

Probe	Granule luat, g	Sulfatiazol găsit, g	Sulfatiazol procente, %	Diferenţa, g	Eroare, %
1	0,8017	0,1280	15,96	−0,48	−2,9
2	0,6007	0,0969	16,13	−0,31	−1,9
3	0,6110	0,0988	16,17	−0,27	−1,64
4	1,4360	0,2250	15,67	−0,77	−4,74

Aplicînd metoda pe diferite şarje, s-au obţinut rezultatele din tabela 3.

Tabela 3

Şarja	Granule luat, g	Sulfatiazol, găsit	Sulfatiazol, %
1	0,6067	0,0931	15,35
2	0,6215	0,0938	15,09
3	0,6420	0,1030	16,04

Concluzii

S-a stabilit o metodă de dozare a formosulfatiazolului din preparate farmaceutice cu cărbune medicinal.

Metoda stabilită este simplă şi rapidă.

Metoda a fost aplicată la controlul produsului Carbotiazol preparat în industria noastră de medicamente.

Bibliografie

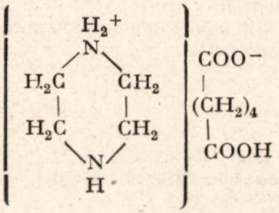
1. Cornacchione G., Boll. chimico-farm. 1957, 8, p. 331.
2. ***, Farmacopeea română, ed. VII, p. 266.
3. Lapière Ch., Travaux publiés, Univ Liege. 1945–1946, X. art. 6, p.68
4. Barașcov S., Moskalik E., Denisova L., Industria medicală U.R.S.S., ed. VII, p. 266.
5. Gallo U., Boll. chimico-farm. 1957, 9, p. 393.
6. Beckett A. H. and E. Tinley, Titration in non aqueous solvents 1956.

O NOUĂ METODĂ VOLUMETRICĂ DE DOZARE A ADIPATULUI DE PIPERAZINĂ

R. Simionovici, J. Răianu şi V. Cuculescu

Adipatul de piperazină este un medicament cu acţiune antihelmintică [1]. Se prezintă ca o pulbere cristalină, albă, solubilă în apă la temperatura obişnuită (5%); soluţia apoasă are un *p*H slab acid (5,5).

Formula de structură a produsului este:



Greutatea moleculară = 232,3

Pentru dozarea acestui produs literatura indică fie dozarea acidului adipic prin titrare potenţiometrică [2], fie dozarea piperazinei prin determinarea azotului [3].

Dozarea potenţiometrică se execută prin titrarea cu hidroxid de sodiu 0,1 *n* a unei soluţii apoase la care se adaugă un mic exces de acid clorhidric 0,1 *n*. Metoda a fost experimentată de către tov. S. Arizan în laboratorul de control fizic, cu rezultate satisfăcătoare.

S-a experimentat o metodă de titrare în mediu neapos cu soluţie de metoxid de sodiu 0,1 *n*; substanţa se dizolvă în etilendiamină şi se foloseşte ca indicator azoviolet. S-au obţinut rezultate corecte.

Cercetările noastre au urmărit stabilirea unei metode simple cu aprecierea vizuală a punctului de echivalenţă şi care să poată fi curent aplicată în laboratoarele uzinale.

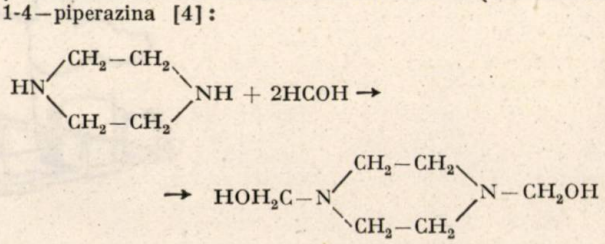
Deoarece titrarea directă cu hidroxid de sodiu a funcţiei carboxil libere a acidului adipic nu permite o determinare corectă a produsului (tabela 1), ne-am propus să modificăm tehnica de lucru pentru a putea aprecia ambele funcţii carboxilice, prin blocarea bazicităţii piperazinei. Bazicitatea aminelor primare şi secundare este influenţată de prezenţa formaldehidei cu care formează produşi de adiţie.

Tabela 1

CANTITATEA DE HIDROXID DE SODIU 0,1 *n* ÎN ml FOLOSITĂ LA TITRAREA DIRECTĂ ŞI LA TITRAREA DUPĂ ADĂUGARE DE FORMOL

Substanţe luat, g	Titrare directă	Titrare după adăugare de formol
0,1537	6,75	13,25
0,2020	8,80	17,40
0,2006	8,75	17,30
0,1780	7,75	15,25

Piperazina se comportă ca o amină secundară alifatică şi la condensare cu formaldehida formează di-(hidroximetil) 1-4–piperazina [4]:



În urma acestei reacţii bazicitatea piperazinei este suprimată eliberîndu-se întreaga aciditate a moleculei de acid adipic, ceea ce face ca titrarea ulterioară cu hidroxid de sodiu să poată aprecia ambele funcţii carboxilice; echivalentul pentru 1 ml hidroxid de sodiu 0,1 *n* devine 0,01161 g adipat de piperazină.

Tehnica de dozare aplicată este aceea folosită la determinarea aminoacizilor după Sörensen: se blochează funcţia amină prin adăugare de soluţie de formaldehidă, neutralizată în prealabil la fenolftaleină şi se titrează apoi cu o soluţie de hidroxid de sodiu pînă la coloraţie roşie [5, 6]. Pentru a putea aprecia cu mai multă exactitate punctul de echivalenţă s-a folosit un amestec de indicatori, determinînd virajul faţă de o probă martor.

Stabilirea metodei prin tehnica indicată de noi s-a făcut pe o substanţă purificată prin recristalizare. Pentru controlul purităţii s-a determinat azotul după metoda Kjeldahl, media determinărilor fiind 12,01 g azot %, ceea ce corespunde unui conţinut de 99,6 g% adipat de piperazină.

Rezultatele obţinute prin metoda stabilită de noi au fost verificate comparativ cu cele obţinute prin determinarea azotului (tabela 2).

Tabela 2

Proba	Conţinut, %	
	Dozare de N	Titrare (formol)
1	99,6	99,7
2	99,3	99,3
3	99,1	99,5
4	99,1	99,4
5	98,6	99,1

precum şi cu cele obţinute prin titrare potenţiometrică (tabela 3).

Tabela 3

Proba	Conţinut, %	
	Titrare potenţiometrică	Titrare (formol)
6	99,0	99,1
7	99,2	99,5
8	99,0	99,3
9	98,8	99,1

După cum se vede din tabelele 2 şi 3 rezultatele sînt comparabile şi concordante.

Modul de lucru

Se cîntăreşte la balanţa analitică circa 0,20 g substanţă, într-un flacon de titrare de 100 ml şi se dizolvă în 10 ml apă; se adaugă 10 ml soluţie de formaldehidă 35% în prealabil neutralizată la fenolftaleină, 4 picături indicator timolftaleină (soluţie alcoolică 1%) şi se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 *n* pînă la coloraţie identică cu soluţia de referinţă.

Soluţia indicator de referinţă se prepară într-un flacon de titrare de 100 ml în care se introduc 25 ml apă, 10 ml formol neutralizat, 4 picături timolftaleină şi 0,2 ml hidroxid de sodiu 0,1 *n*.

Din numărul de mililitri folosiţi la titrarea probei se scad 0,2 ml adăugaţi la soluţia martor. Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 4.

Tabela 4

Proba	Cîntărit, g	Găsit, g	Diferenţe, mg	Eroare, %
1	0,2028	0,2033	+0,5	+0,24
2	0,3012	0,3018	+0,6	+0,20
3	0,1988	0,1996	+0,8	+0,40
4	0,2010	0,2027	+1,7	+0,84
5	0,4010	0,4020	+1,0	+0,24
6	0,2013	0,2011	−0,2	−0,10
7	0,2022	0,2017	−0,5	−0,24
8	0,1962	0,1945	−1,7	−0,87
9	0,1795	0,1777	−1,8	−1,00
10	0,3941	0,3923	−1,8	−0,46

Calculul statistic al erorilor:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma\delta^2}{N-g}} = 0{,}3094 \approx 0{,}31\%$$

în care:

s este abaterea standard;
δ — abaterea de la valoarea medie;
N — numărul total al determinărilor: 32;
g — numărul grupelor = 10.

Dispersia determinărilor în jurul mediei pentru o siguranţă de 99,7%,

$$t_{(N)} \cdot s = 3{,}34 \cdot 0{,}31 = 1\%.$$

Metoda stabilită de noi a fost aplicată şi la dozarea adipatului de piperazină din comprimate. Determinarea se execută după ce substanţa a fost extrasă cantitativ cu apă din tabletele pulverizate.

Concluzii

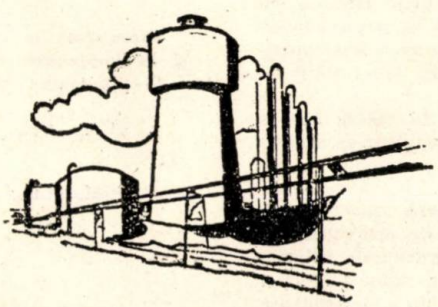
S-a elaborat o metodă volumetrică de dozare a adipatului de piperazină, după blocarea cu formol a funcţiilor amino ale piperazinei.

Metoda stabilită este rapidă, exactă şi simplă în ceea ce priveşte aparatura şi reactivii folosiţi.

Metoda poate fi aplicată şi la alte săruri ale piperazinei, substanţe pure sau în produse farmaceutice.

Bibliografie

1. * * * Ceskoslovenska Farmacie, p. 63, 1956.
2. Davies M. T. şi colab., J. of Pharm. and Pharmacol. 1954, 6, 707.
3. * * * British Pharmaceutical Codex, Supliment 1957, p. 56.
4. Grignard V., Traité de chimie organique, vol. XXI, p. 49.
5. Kolthoff I. M., Volumetriceschii Analiz., 1952, vol. II, p. 198; p. 160, Moscova.
6. Alexeevschi şi colab. Analiza cantitativă, p. 296, 1955.

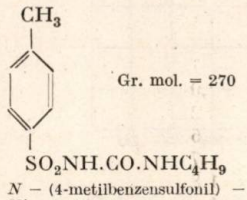


DOZAREA SULFAMIDELOR CU ACȚIUNE HIPOGLICEMIANTĂ

R. Simionovici și I. Conu

În ultimii ani s-a introdus în terapia diabetului o serie de substanțe care prezintă avantajul de a putea fi administrate pe cale orală.

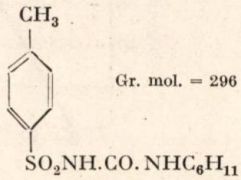
În cadrul Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice, s-au sintetizat două produse din această clasă de medicamente, și anume:



Gr. mol. = 270

$SO_2NH.CO.NHC_4H_9$

N – (4-metilbenzensulfonil) – *N'* – butiluree



Gr. mol. = 296

$SO_2NH.CO.NHC_6H_{11}$

N – (4 - metilbenzensulfonil) – *N'* – ciclohexiluree

Scopul cercetărilor efectuate a fost găsirea unor metode de analiză simple și rapide, care să poată fi aplicate la dozarea produsului finit, substanță pură și în forme farmaceutice.

Literatura consultată indică diferite metode de dozare pentru produsul *N*-(4-metilbenzensulfonil) -*N'*-butiluree, și anume:

— Metoda spectrofotometrică [1].

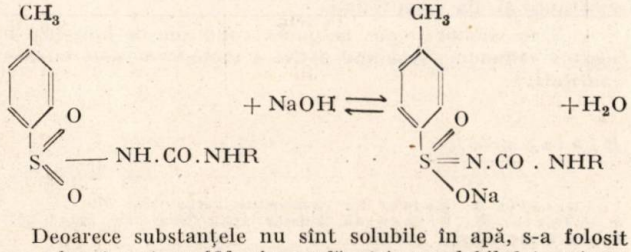
— Metoda colorimetrică, bazată pe reacția aminei liberate prin hidroliză, cu dinitrofluorbenzen [2].

— O altă lucrare indică dozarea substanței prin determinarea azotului, cum și o dozare a iodului liberat dintr-o soluție iodat + iodură, datorită caracterului acid al produsului [3].

— Se citează, de asemenea, dozarea argentimetrică [4], precum și titrarea în solvenți neapoși cu soluție de metoxid de sodiu în prezența albastrului de timol, ca indicator [5].

Pentru dozarea produsului *N*-(4-metilbenzensulfonil) -*N'*-ciclohexiluree nu s-a găsit nici o indicație în literatură.

Ținînd seama de caracterul acid pe care îl prezintă aceste substanțe, am experimentat o metodă de titrare cu hidroxid de sodiu [7]. Reacția de neutralizare are loc după schema:



Deoarece substanțele nu sînt solubile în apă, s-a folosit ca solvent acetona [8] și s-au făcut în prealabil determinări potențiometrice pentru a stabili *p*H-ul soluției la punctul de echivalență. Valoarea găsită fiind pentru ambele produse 8,6, am ales ca indicator roșu de crezol.

Stabilirea metodei s-a făcut pe substanțe preparate în Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, a căror puritate a fost verificată prin determinări de azot și sulf.

Modul de lucru. Circa 0,30 g substanță exact cîntărită se dizolvă în 25 ml acetonă neutralizată față de roșu de crezol; soluția se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 *n* pînă la colorație roșie-violetă.

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelele 1 și 2.

Tabela 1

DOZAREA *N* – (4-METILBENZENSULFONIL) – *N'*-BUTILUREE

Proba	Luat, g	Găsit, g	g, %	Eroare, %
1	0,2108	0,2099	99,5	−0,5
2	0,2381	0,2389	100,3	+0,3
3	0,2576	0,2570	99,7	−0,3
4	0,3682	0,3670	99,6	−0,4
5	0,3820	0,3825	100,1	+0,1

Tabela 2

DOZAREA *N* – (4-METILBENZENSULFONIL) – *N'*-CICLOHEXILUREE

Proba	Luat, g	Găsit, g	g, %	Eroare, %
1	0,3455	0,3446	99,7	−0,3
2	0,2875	0,2864	99,6	−0,4
3	0,3008	0,2998	99,6	−0,4
4	0,3222	0,3228	100,1	+0,1
5	0,3633	0,3642	100,2	+0,2
6	0,3063	0,3057	99,8	−0,2
7	0,3852	0,3847	99,8	−0,2
8	0,2445	0,2431	99,4	−0,6
9	0,4848	0,4831	99,7	−0,3
10	0,4584	0,4583	99,9	−0,1

Metoda a fost aplicată și la unele produse din import și rezultatele sînt comparabile (tabela 3).

Tabela 3

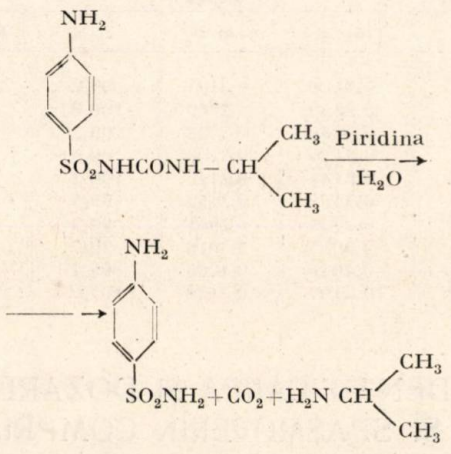
Denumirea	Conținut, %	N, %	S, %
Rastinon (Hoechst)	99,4	10,32	12,00
Tolbutamid	99,9	10,36	12,05
N-4(4-metilbenzensulfonil)-*N'*-butiluree	99,8	10,37	12,05

Teoretic *N* = 10,36, *S* = 11,9

Metoda stabilită a fost aplicată și la comprimate preparate cu aceste sulfamide, după extragerea substanței cu acetonă.

În continuare s-a urmărit stabilirea unei metode care să permită dozarea aminei cuplată în molecula acestor substanțe și care constituie gruparea specifică a produsului.

La baza încercărilor întreprinse a stat o indicație din literatură [6], care citează că derivați ai ureei de tipul sulfaizopropilcarbamidă, în anumite condiții (fierbere cu alcalii sau sub acțiunea amestecului piridină + apă), se scindează conform schemei:



precum și principiul metodei colorimetrice [2], care este scindarea produsului prin încălzire și cuplarea aminei rezultate cu dinitrofluorbenzen.

Ne-am propus să studiem condițiile în care hidroliza este cantitativă, astfel încît această reacție să constituie principiul unei metode de dozare.

S-au studiat în paralel cele două substanțe care ne interesau, urmărind mediul de reacție, temperatura și timpul de hidroliză.

Pentru produsul *N* – (4-metilbenzensulfonil) – *N'*-butiluree s-au făcut mai întîi încercări după indicațiile din literatură și

s-a constatat o pierdere a aminei în timpul încălzirii, ceea ce ne-a obligat să adăugăm mediului de reacţie o cantitate de acid clorhidric pentru fixarea aminei.

Am ales ca mediu de reacţie etilenglicolul, deoarece acetatul de etil indicat în literatură nu se pretează la determinarea ulterioară a aminei prin antrenare.

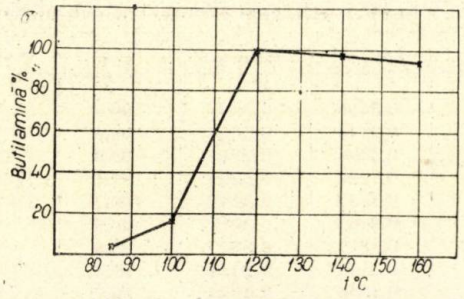


Fig. 1. Scindarea butilaminei din *N*-(4-metilbenzensulfonil) -*N'*-butiluree, funcţie de temperatură.

Pe baza acestor încercări preliminare s-a stabilit o tehnică de lucru, cu care s-a urmărit procentul de amină scindată funcţie de temperatură şi de timpul de încălzire.

Începînd de la 20 minute de încălzire, reacţia de scindare este cantitativă şi s-a fixat ca timp optim 30 minute. Încălzirea la diverse temperaturi arată că temperatura influenţează mult mersul reacţiei care de abia la 120°C este cantitativă (fig. 1).

Modul de lucru. Circa 0,30 g *N*—(4-metilbenzensulfonil)-*N'*-butiluree exact cîntărite se aduc într-un pahar de laborator de 25 ml, se adaugă 10 ml etilenglicol, 2 ml acid clorhidric concentrat şi se încălzeşte amestecul, într-o baie de ulei la 120—122°C timp de 30 minute. După acest interval se trece cantitativ conţinutul paharului în balonul aparatului de distilare a amoniacului, se diluează cu apă, se adaugă 15 g hidroxid de sodiu şi se antrenează amina prinzînd distilatul în 25 ml acid clorhidric 0,1 *n*. Operaţia de distilare durează circa o oră şi se titrează excesul de acid cu hidroxid de sodiu 0,1 *n* folosind roşu de metil ca indicator.

În paralel se execută o probă martor.

Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 4.

Tabela 4

Proba	Luat, g	Găsit, g	g, %	Eroare, %
1	0,3126	0,3103	99,2	—0,8
2	0,2859	0,2860	100,04	+0,04
3	0,3048	0,3022	99,2	—0,8
4	0,2130	0,2109	99,0	—1,0
5	0,3141	0,3146	100,1	+0,1
6	0,3158	0,3152	99,8	—0,2
7	0,2971	0,2951	99,3	—0,7
8	0,3025	0,3016	99,7	—0,3
9	0,4015	0,4005	99,7	—0,3
10	0,3107	0,3138	101,0	+1,0

Pentru produsul *N*-(4-metilbenzensulfonil)-*N'*-ciclohexiluree s-au făcut încercări în ce priveşte mersul hidrolizei în funcţie de timp şi temperatură. S-a fixat ca timp optim de reacţie 30 minute, iar temperatura — conform graficului din fig. 2 — a fost fixată la 130° ± 2°.

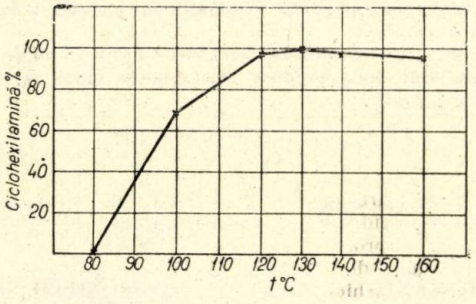


Fig. 2. Scindarea ciclohexilaminei din *N*-(4-metilbenzensulfonil)-*N'*-ciclohexiluree, funcţie de temperatură.

Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 5.

Tabela 5

Proba	Luat, g	Găsit, g	g,%	Eroare, %
1	0,3881	0,3890	100,2	+0,2
2	0,3367	0,3350	99,5	—0,5
3	0,2842	0,2819	99,2	—0,8
4	0,3156	0,3185	100,9	+0,9

Concluzii

— S-a stabilit o metodă volumetrică de dozare a sulfamidelor hipoglicemiante *N*—(4-metilbenzensulfonil) —*N'*-butiluree şi *N*—(4-metilbenzensulfonil) —*N'*-ciclohexiluree.

— Metoda stabilită a fost folosită la dozarea acestor substanţe şi din comprimate.

— S-au studiat şi pus la punct condiţiile de hidroliză a acestor sulfamide, stabilind astfel o metodă de determinare cantitativă.

Bibliografie

1. Spingler H. Kaiser F., Arzneimittel Forsch. 1956, 760.
2. Spingler H., Fresenius, Zeitschr. Anal. Chem. 1958, *160*, 3, 227.
3. Ref. Fresenius 1958, 159, 381.
4. Stivie I., Marinov V., Acta Pharm. Jug. 1958, 8, 93.
5. Franchi G., Chimica e Industria 1957, 9, 773.
6. Perelman I. M., Brodschi B. A., Analiza formelor medicamentoase, Bucureşti, 1952.
7. Curteva N., Rujenteva H., Jurn. Chim. Analitică, II, 1947, 5, p. 285.
8. Günther W., Archiv der Pharmazie 1956, 6, 289.

INDENTIFICAREA ŞI DOZAREA PAPAVERINEI DIN OVACLIMAN DRAJEURI ŞI SPASMOVERIN COMPRIMATE PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

M. Sterescu, N. Keim şi M. Dobrovici

Identificarea şi dozarea papaverinei constituie o problemă dificilă în cazurile în care papaverina se găseşte în cantităţi mici în amestecuri complexe. Acesta este cazul drajeurilor de Ovacliman şi al comprimatelor de Spasmoverin.

Drajeurile de Ovacliman au următoarea compoziţie : Hexoestrolum diaceticum 0,0001 g, bromovarium 0,05 g, calcium lacticum 0,30 g, papaverinum hidrocloricum 0,01 g, excipient q. s. pentru un drajeu.

Comprimatele de Spasmoverin au următoarea compoziţie : Papaverinum hydrocloricum 0,04 g, atropinum sulfuricum 0,0005 g, acidum phenil-etil-barbituricum 0,02 g, amidopyrinum 0,15 g, pentru un comprimat.

Metodele chimice nu pot fi aplicate în aceste cazuri sau sînt foarte laborioase, datorită cantităţilor mici de papaverină din amestecul de dozat şi interferenţei celorlalte substanţe.

Cromatografia pe hîrtie ne-a oferit în aceste cazuri o metodă foarte simplă şi uşor de aplicat.

Tehnica de lucru

I. *Reactivi necesari*

1. Hîrtie Whatman nr. 1 sau nr. 2.
2. Eluant: Într-o pîlnie de separare se amestecă alcool izopropilic, apă şi amoniac 25% (15 : 85 : 10 în volume) [1].
3. Reactiv Dragendorff:
   a) 0,85 g bismut subnitric se dizolvă într-un amestec de 40 ml apă şi 10 ml acid acetic;
   b) 8 g iodură de potasiu se dizolvă în 20 ml apă.

Ambele soluţii se amestecă şi se păstrează într-o sticlă brună.

Pentru pulverizare se diluează 10 ml din această soluţie cu 20 ml acid acetic şi 100 ml apă (soluţia de pulverizat trebuie proaspăt preparată).

4. Soluţie etalon de papaverină (pentru Ovacliman) 0,01 g papaverină clorhidrică se dizolvă în 100 ml acid clorhidric $n/10$.
5. Soluţie etalon de papaverină (pentru Spasmoverin) 0,04 g clorhidrat de papaverină se dizolvă în 100 ml acid clorhidric $n/10$.

II. *Identificarea şi dozarea papaverinei din Ovacliman drajeuri şi Spasmoverin comprimate*

Pregătirea soluţiilor de analizat:

a) Se pulverizează 10 drajeuri de Ovacliman şi se cîntăreşte exact o cantitate corespunzătoare unui drajeu (0,01 g clorhidrat de papaverină).

Se aduce pulberea, cantitativ, prin spălare cu 80 ml acid clorhidric $n/10$ cald (circa 70°C) într-un balon cotat de 100 ml. Se agită balonul timp de 10 min şi după răcire se completează la semn cu acid clorhidric $n/10$. Se filtrează 5 ml, după ce în prealabil s-au îndepărtat primii 10 ml soluţie filtrată.

b) Se pulverizează 10 comprimate Spasmoverin şi se cîntăreşte exact o cantitate corespunzătoare unui comprimat. Substanţa se tratează mai departe ca la Ovacliman.

Efectuarea cromatogramelor

În ambele cazuri se procedează în modul următor:

Pe o hîrtie cromatografică tăiată circular cu diametrul 20—25 cm se trasează din centrul hîrtiei un cerc cu diametrul 2—3 cm. Pe acest cerc se înseamnă două puncte diametral opuse notate *P* şi *M*. În punctul notat cu litera *P* se pipetează 0,02 ml din probă, iar în punctul notat cu litera *M* 0,02 ml din soluţiile etalon.

Cromatograma uscată se lucrează în conformitate cu tehnica cromatografiei circulare. Se lasă hîrtia să se irige pe o rază de 8—10 cm de la centru. Se usucă cromatograma şi se developează cu reactivul Dragendorff; se obţin pete circulare roşii.

Petele papaverinei din probă şi din etalon se vor găsi dispuse la distanţă egală de centrul cromatogramei.

Pentru aprecierea cantitativă cu o eroare de ±15% a papaverinei din Ovacliman drajeuri şi din Spasmoverin comprimate se poate folosi metoda planimetrică de măsurare a spoturilor, ştiindu-se că suprafeţele spoturilor variază direct proporţional cu logaritmul concentraţiei.

Dozarea papaverinei se poate face în ambele cazuri şi prin metoda diluţiilor progresive. În acest caz se foloseşte metoda unidimensională ascendentă, pipetîndu-se proba de dozat, alături de cantităţi progresive din proba etalon (4γ, 6γ, 8γ, 10γ). Prin comparaţie se poate stabili concentraţia în papaverină a soluţiei de analizat şi deci în probele de dozat cu o eroare de ±15%.

În tabela 1 prezentăm rezultatele obţinute prin ambele metode.

Tabela 1

Nr. crt.	Ovacliman			Spasmoverian		
	Papaverină experimată, g			Papaverină exprimată, g		
	Luat	Găsit		Luat	Găsit	
		Planimetric	Metoda diluţiilor progresive		Planimetric	Metoda diluţiilor progresive
1	0,01	0,0085	0,0087	0,04	0,034	0,035
2	0,01	0,0089	0,0090	0,04	0,036	0,038
3	0,01	0,0090	0,0092	0,04	0,035	0,036
4	0,01	0,0095	0,0085	0,04	0,036	0,037

Concluzii

S-a stabilit o metodă cromatografică pe hîrtie pentru identificarea şi dozarea papaverinei din amestecuri complexe.

Metoda foloseşte hîrtia Whatman nr. 1 sau nr. 2, iar ca eluant alcool izopropilic, apă şi amoniac (15 : 85 : 10 în volume).

Metoda permite dozarea papaverinei din Ovacliman drajeuri şi Spasmoverin comprimate.

Pentru dozare s-a folosit metoda planimetrică şi metoda diluţiilor progresive.

Bibliografie

1. Jakubec J., Laskova V., Slamova E., Farmacia (slovacă) 1956, XXV, p. 137—143.

DOZAREA POLAROGRAFICĂ A COBALTULUI, VITAMINEI B_2 ŞI VITAMINEI C, ÎN AMESTEC DIN COMPRIMATE ŞI FIOLE

M. Sterescu, S. Arizan şi M. Popa

Dozarea chimică a vitaminelor B_2 şi C din diverse forme farmaceutice constituie o problemă delicată atît din cauza cantităţilor mici ce se găsesc în produsele de analizat (vitamina B_2), cît mai ales din cauza interferenţei celorlalte componente (sulfit de sodiu, lactoză, amidon etc.).

Dozarea chimică a cobaltului nu prezintă nici o dificultate cînd este necesar să se stabilească procentul de cobalt din sărurile sale; un dozaj iodometric se poate face foarte exact, într-un interval de timp foarte scurt. Problema nu mai este atît de simplă în cazul în care cobaltul se găseşte în prezenţa altor componenţe care pot interfera; metodele fizico-chimice, fotometrice, polarografice etc., sînt, în acest caz, mult mai specifice şi mai expeditive.

Metoda polarografică ar trebui, în principiu, să permită dozarea cobaltului în prezenţa vitaminelor B_2 şi C, deoarece ionul Co^{2+} prezintă o treaptă de electroreducere cu un potenţial de jumătate de treaptă la −1,4 V [1], în timp ce vitamina C se dozează prin electrooxidare începînd de la tensiunea 0, iar vitamina B_2 prezintă o treaptă de electroreducere la potenţialul −0,47 V [2].

Deoarece s-a dovedit că treapta de electroreducere a ionului Co^{2+} nu poate fi folosită în condiţii corespunzătoare pentru dozarea sărurilor de cobalt, cercetările moderne s-au îndreptat către complecşii cobaltului. S-a ajuns la concluzia că una dintre metodele polarografice cele mai exacte pentru dozarea cobaltului este aceea care foloseşte electroreducerea ionului complex hexaaminocobaltic, după oxidare prealabilă cu perborat de sodiu în mediu amoniacal. În aceste condiţii vitaminele B_2 şi C sînt distruse şi dozarea polarografică a cobaltului se poate efectua în condiţii normale [3].

Reacţiile de electroreducere care au loc în cazul ionului hexaaminocobaltic produc o treaptă dublă cu potenţiale de

jumătăți de treaptă la circa −0,5 V și −1,3 V față de electrodul saturat de calomel [4].

Înălțimea primei trepte de electroreducere corespunzînd la:

$$[CO(NH_3)_6]^{3+} + e \rightleftarrows [CO(NH_3)_6]^{2+}$$

este jumătate din cea de-a doua treaptă corespunzînd la:

$$[CO(NH_3)_6]^{2+} + 2e + Hg \rightleftarrows CO(Hg) + 6NH_3.$$

Vitamina B_2 s-a dozat după extracția din comprimate, folosind ca soluție de bază o soluție apoasă de salicilat de sodiu 10%. În aceste condiții cobaltul nu interferează.

Vitamina C s-a dozat direct din fiolă după diluție corespunzătoare, în soluție tampon de acetat-acid acetic, la pH = 4,6, folosind treapta sa de oxidare.

Pentru stabilirea condițiilor de lucru a fost necesar, bineînțeles, să se studieze minuțios comportarea celorlalte ingrediente (lactoza, magnezia oxidată, diferiți stabilizanți în cazul fiolelor). În urma acestor încercări s-a stabilit că ingredientele nu interferează.

Partea experimetală

A. Dozarea polarografică a cobaltului și a vitaminei B_2 din comprimate

Proba analizată conține 0,036 g clorură de cobalt ($CoCl_2$) și 0,002 g vitamină B_2 pentru 1 comprimat.

1. *Reactivi și substanțe*

a) Soluție de clorură de amoniu $M/1$.
b) Soluție de amoniac 6,25 M.
c) Perborat de sodiu puriss.
d) Soluție gelatină 1%.
e) Soluție etalon de clorură de cobalt.
(0,144 g clorură de cobalt ($CoCl_2$), exact cîntărită, se dizolvă în 100 ml apă, la balon cotat).
f) Soluție etalon de vitamina B_2
(20 mg vitamină B_2, exact cîntărită, se dizolvă în 100 ml soluție apoasă de salicilat de sodiu 5%, la balon cotat).
g) Salicilat de sodiu p.a.

2. *Dozarea polarografică a cobaltului*

Se cîntăresc la balanța analitică 20 comprimate. Se pulverizează și se cîntărește exact o cantitate corespunzătoare la 0,036 g clorură de cobalt ($CoCl_2$). Pulverea se aduce cantitativ, prin spălare cu 25 ml apă, într-un vas erlenmayer de 250 cm³. Se agită. Într-un alt vas erlenmayer de 250 cm³ se pipetează 25 ml din soluția etalon de clorură de cobalt. Se adaugă în fiecare vas erlenmayer cîte 10 ml soluție de clorură de amoniu, 40 ml soluție de amoniac și 1 g perborat de sodiu. Se agită. Se lasă erlenmayerele timp de 10 minute pe baia de apă în fierbere. După răcire, se aduc soluțiile cantitativ, prin spălare cu cîte 10 ml apă, în două baloane cotate de 100 ml. Se adaugă în fiecare balon cîte 2 ml soluție de gelatină și se completează cu apă pînă la semn.

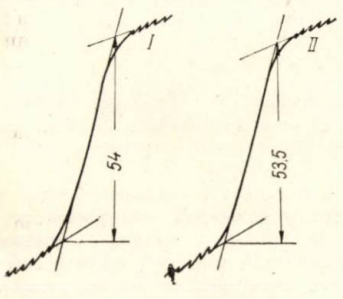


Fig. 1. Polarograma cobaltului din comprimate:
I – treapta soluției etalon; *II* – treapta soluției de dozat. S=1/70; Ac= 4 V; t = 23°C în absența oxigenului

5 ml din soluția de dozat (din comprimate), fără o filtrare prealabilă, se aduc într-un vas polarografic și după îndepărtarea oxigenului se înregistrează, catodic, treapta de la tensiunea −0,2 V. Înălțimea treptei obținute, se compară cu înălțimea treptei soluției etalon, obținută în aceleași condiții.

Cantitatea de clorură de cobalt, exprimată în grame, pentru 1 comprimat (x), se calculează din formula:

$$x = 0{,}036 \frac{\text{înălțimea treptei soluției de dozat}}{\text{înălțimea treptei soluției etalon}}$$

3. *Dozarea polarografică a vitamiei B_2*

Se cîntărește la balanța analitică o cantitate de pulbere de comprimate corespunzătoare la 10 comprimate (se folosește pulberea obținută pentru dozarea cobaltului); se aduce pulberea cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³ cu soluție apoasă de salicilat de sodiu 5%. Balonul se completează la semn cu aceeași soluție; 5 ml din această soluție se aduce într-un vas polarografic și după îndepărtarea oxigenului se înregistrează catodic, de la tensiunea 0 (zero).

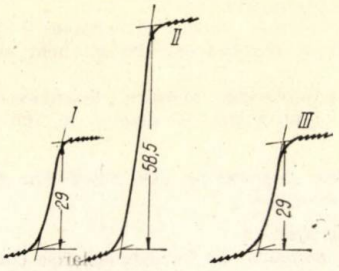


Fig. 2. Polarograma vitaminei B_2 din comprimate:
I, II – treptele soluțiilor etalon; *III* – treapta soluției de dozat. S=1/20; Ac=4V; t=23°C în absența oxigenului.

Înălțimea treptei obținute se compară cu înălțimea treptei soluției etalon obținută în aceleași condiții. Cantitatea de vitamină B_2 exprimată în mg pentru un comprimat (x) se calculează din formula:

$$x = 2 \frac{\text{înălțimea treptei soluției de dozat}}{\text{înălțimea treptei soluției etalon}}$$

B. Dozarea polarografică a cobaltului și a vitaminei C din fiole

Proba analizată conține 1,092 g $CoCl_2$ și 10 g vitamină C la 100 ml.

1. *Reactivi și substanțe*

În afară de reactivii și substanțele prevăzute la dozarea polarografică a cobaltului și vitaminei B_2 din comprimate (a–e) mai sînt necesare:

f) Soluții tampon de acid acetic acetat.

Se amestecă 250 ml acid acetic n cu 250 ml hidroxid de sodiu n.

g) Soluție gelatină: 0,5 g în 100 ml soluție de sulfat de sodiu 10 g%.

h) Soluție etalon de vitamină C: 0,04 g vitamină C se dizolvă în 50 ml soluție tampon acetat-acid acetic la balon cotat.

2. *Dozarea polarografică a cobaltului*

În 2 erlenmayere de 250 cm³ numerotate (*1*) și (*2*) se pipetează: în primul erlenmayer 3,3 ml (0,036 g $CoCl_2$) soluție injectabilă și în cel de-al doilea erlenmayer 25 ml soluție etalon de clorură de cobalt. Se completează volumul din primul erlenmayer la 25 ml, cu apă. Se agită. Se adaugă în fiecare erlenmyaer cîte 10 ml clorură de amoniu, 40 ml soluție amoniac și 1 g perborat de sodiu. Se lucrează mai departe ca la dozarea cobaltului din comprimate. Cantitatea de clorură de cobalt (x) exprimată în grame pentru 1 fiolă se calculează din formula:

$$x = 0{,}0546 \frac{\text{înălțimea treptei soluției de dozat}}{\text{înălțimea treptei soluției etalon}}$$

Tabela 1

DOZAREA POLAROGRAFICĂ A COBALTULUI ŞI VITAMINEI B_2 DIN COMPRIMATE ŞI A COBALTULUI ŞI VITAMINEI C DIN FIOLE

Comprimate	$CoCl_2$ g			Vitamină B_2 mg			Fiole 5 ml	$CoCl_2$ g			Vitamina C, g		
	Luat	Găsit	Eroare, %	Luat	Găsit	Eroare, %		Luat	Găsit	Eroare, %	Luat	Găsit	Eroare, %
Proba 1	0,036	0,0365	+1,38	2 mg	1,98	−1	Proba 1	0,0546	0,0550	+0,73	0,5	0,510	+2
„ 2	0,036	0,0362	+0,55	2 mg	1,97	−1,5	„ 2	0,0546	0,0542	−0,73	0,5	0,505	+1
„ 3	0,036	0,0358	−0,55	2 mg	2,02	+1	„ 3	0,0546	0,0548	+0,36	0,5	0,495	−1
„ 4	0,036	0,0356	−1,11	2 mg	2,04	+2	„ 4	0,0546	0,0552	+1,10	0,5	0,507	+1,4
„ 5	0,036	0,0359	−0,27	2 mg	2,03	+1,5	„ 5	0,0546	0,0550	+1	0,5	0,490	−2

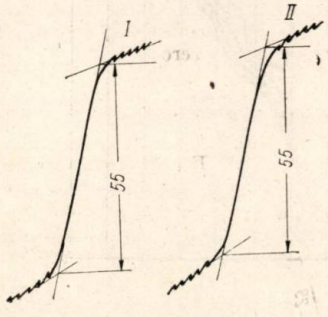


Fig. 3. Polarograma cobaltului din fiole:
I – treapta soluţiei etalon;
II – treapta soluţiei de dozat
$S = 1/70$; $Ac = 4$ V; $t = 23°C$
în absenţa oxigenului.

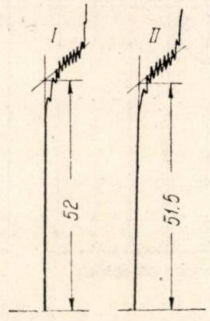


Fig. 4. Polarograma vitaminei C din fiole:
I – treapta soluţiei etalon;
II – treapta soluţiei de dozat $S = 1/40$; $Ac = 4$V;
$t = 23°C$.

3. *Dozarea polarografică a vitamiei C*

0,4 ml soluţie injectabilă se diluiază cu soluţie tampon acetat-acid acetic la 50 ml, la balon cotat.

1 ml din această soluţie se pipetează într-un vas polarografic pe fundul căruia se găseşte un strat de mercur. Se adaugă 3 ml soluţie tampon acetat-acid acetic şi 1–2 picături de gelatină.

Se înregistrează catod-anodic începînd de la tensiunea 0.

1 ml din soluţia etalon se diluează cu 3 ml soluţie tampon acid acetic-acetat. Se adaugă 1–2 picături gelatină şi se lucrează mai departe, aşa cum s-a arătat mai sus.

Cantitatea de vitamină C exprimată în grame pentru o fiolă (x) se calculează din formula:

$$x = 0{,}5 \frac{\text{înălţimea treptei de dozat}}{\text{înălţimea treptei soluţiei etalon}}$$

În tabela 1 prezentăm comparativ rezultatele obţinute. Eroarea metodei nu depăşeşte ± 2%.

Concluzii

1. S-au instituit metode polarografice pentru dozarea cobaltului şi a vitaminei B_2 din comprimate şi a cobaltului şi a vitaminei C din fiole.
2. Metodele polarografice sînt mai expeditive şi mai precise decît metodele chimice.
3. S-a constatat că prezenţa excipienţilor şi a stabilizanţilor nu împiedică dozarea.
4. Eroarea metodelor stabilite de noi nu depăşeşte ±2%.

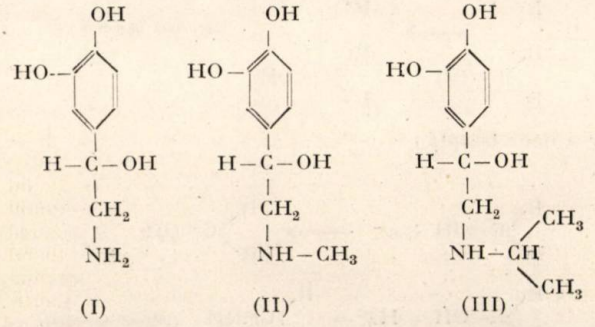
Bibliografie

1. Kolthoff I. M., Lingane I., Polarography ed. 1952, 480.
2. Sterescu M., Negriţescu S., Revista de Chimie nr. 3, 1956, p.159.
3. Watters I., Kolthoff I. M., Analit. Chem., 21, 1466.
4. * * * Bridicka R., Coll. Czech. Chem. Com., 5, 112, 1933, 1949.

STUDIUL POLAROGRAFIC ŞI DETERMINAREA CANTITATIVĂ A NORADRENALONEI, ADRENALONEI ŞI ALUDRONEI

E. Ramonţian, A. Gross şi I. Schwartz

La filiala I.C.C.F. Cluj s-a studiat sinteza unor săruri ale noradrenalinei (I), adrenalinei (II) şi aludrinei (III).



În fază finală acestea se obţin prin reducerea cetonelor respective. Fiind necesar să se urmărească produsul de reducere a cetonelor şi determinările cantităţilor de cetone prezente ca impurităţi în aceste substanţe, în lipsa unor metode chimice adecvate, s-a recurs la determinări polarografice. Din cercetarea literaturii s-a constatat că în afară de adrenalonă [1] nici una dintre substanţe nu a fost studiată polarografic, deşi substanţe cu constituţie analogă ca: acetofenona [2] oxiacetofenona [3] au fost studiate. S-au studiat cetonele respective (clorhidrat de noradrenalonă, sulfat de adrenalonă şi sulfat de aludronă).

Obiectivele lucrării de faţă au fost:

1. Studiul influenţei *p*H-ului asupra potenţialului jumătăţii de treaptă.

2. Studiul influenţei soluţiilor de bază asupra aspectului curbelor şi al potenţialului jumătăţii de treaptă.

3. Studiul variaţiei înălţimii treptelor în funcţie de concentraţie.

4. Posibilitatea determinării cetonelor în alcoolii respectivi.

Studiul influenţei *p*H-ului asupra potenţialului jumătăţii de treaptă ($E\ ^1/_2$)

Se ştie că *p*H-ul prezintă o mare importanţă în electroreducerea substanţelor organice, deoarece ionii de hidrogen iau parte la reacţiile de electrod.

Pentru a putea reproduce rezultatele este deci necesar să se lucreze în soluţii tamponate (ca soluţii de bază). În lucrarea de faţă s-a lucrat în soluţii tampon de fosfaţi la diferite *p*H-uri şi s-au obţinut două trepte de electroreducere.

Variaţia potenţialelor de treaptă ($E\ ^1/_2$) în funcţie de *p*H sînt date în tabelele 1, 2, 3, iar curbele respective în figurile (*a*, *b*, *c*).

În acest caz fiecare treaptă ar corespunde la o reducere cu doi electroni. Existenţa unei tautomerii a funcţiunii cetonice în poziţie α faţă de nucleul benzenic fiind puţin probabilă, nu se poate admite.

Cea de-a doua posibilitate explică în mod suficient atît faptul că numai a doua treaptă este sensibilă faţă de variaţii de *p*H, cît şi faptul că înălţimile celor două trepte nu

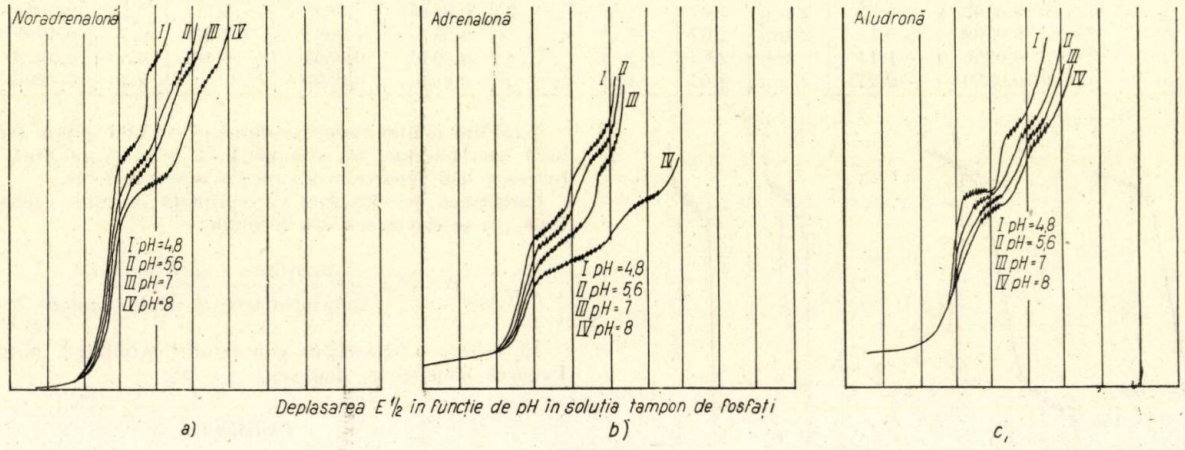


Fig. 1.

Tabela 1

NORADRENALONĂ

*p*H	E 1/2 faţă de e.n.c.	
	I	II
4,8	−1,504	−1,820
5,6	−1,524	−1,874
7	−1,544	−1,944
8	−1,564	−2,024

Tabela 2

ADRENALONĂ

*p*H	E 1/2 faţă de e.n.c.	
	I	II
4,8	−1,532	−1,879
5,6	−1,549	−1,929
7	−1,559	−1,999
8	−1,569	−2,109

Tabela 3

ALUDRONĂ

*p*H	E 1/2 faţă de e.n.c.	
	I	II
4,8	−1,569	−1,911
5,6	−1,579	−1,959
7	−1,579	−2,019
8	−1,589	−2,061

Dacă reprezentăm grafic variaţia — $E\ ^1/_2$ — faţă de *p*H (fig. 2) observăm că prima treaptă este foarte puţin sensibilă faţă de variaţii de *p*H, în timp ce, cea de-a doua se deplasează spre potenţiale negative cu creşterea *p*H-ului mai acentuat decît prima.

Concluzia care se desprinde este că numai la a doua treaptă de reducere intervin ionii de hidrogen.

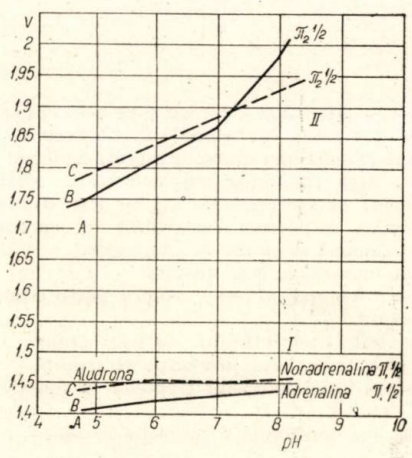
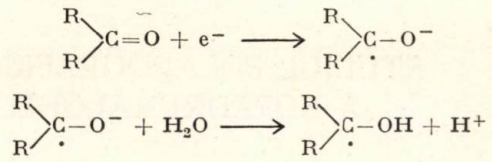


Fig. 2. Variaţia $E\ ^1/_2$ faţă de *p*H în soluţii tampon de fosfaţi.

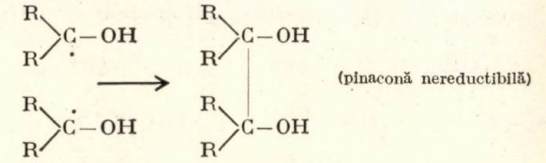
Reducerea în două trepte s-ar putea explica prin două scheme diferite. Prima admite o tautomerie ceto-enolică, cele două trepte s-ar datora celor două forme tautomere.

sînt egale. Prima treaptă de reducere ar corespunde schemei :

I.

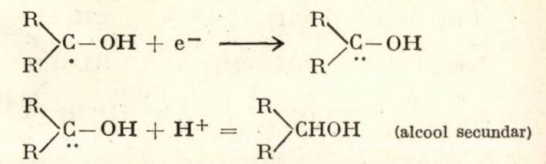


Acest produs intermediar se dimerizează parţial dînd pinaconă nereductibilă mai departe.



Iar a doua treaptă :

II.



Deci, aici intervine ionul de hidrogen H^+.

Ecuaţia fundamentală a treptelor polarografice, dedusă de Heyrowsky şi Ilkovic [4], stabileşte că în

orice punct al treptei, între curent şi tensiune, există următoarea relaţie :

$$E = E\,{}^{1}/_{2} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i}{id - i}$$

în care : E este potenţialul electrodei picătoare ;

$E\,{}^{1}/_{2}$ — potenţialul jumătăţii de treaptă ;
i — intensitatea curentului ;
id — intensitatea curentului de difuziune ;
n — numărul de electroni care participă la reacţia de electrodă.

Reprezentînd logaritmic expresia $\frac{i}{id-i}$ în funcţie de E se obţine o dreaptă, al cărui coeficient unghiular este egal cu $0{,}059/\alpha n$ (unde α reprezintă coeficientul de reversibilitate).

Efectuînd calculele pentru curba din fig. 3 am obţinut datele din tabela 4. Reprezentînd grafic valorile din tabela 4 se obţine fig. 4.

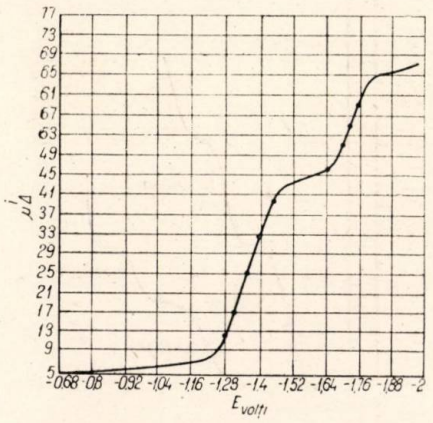


Fig. 3.

După cum se vede din fig. 4, punctele se aşază pe o dreaptă, ceea ce arată că relaţia Heyrowsky-Ilkovic este valabilă în cazul nostru.

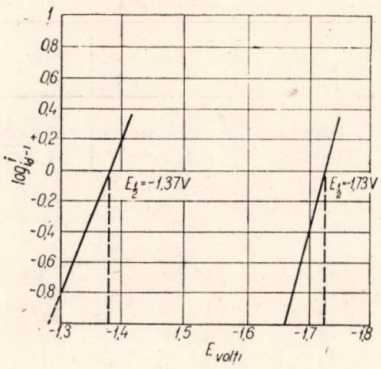


Fig. 4.

Tabela 4

VALABILITATEA ECUAŢIEI HEYROWSKY-ILKOVIC

Treapta I

E	i μA	i cor μA	$\log \frac{i}{id-i}$	Observaţie
1,308	13,03	6,1	−0,83397	curent rezidual =
1,332	18,075	11,82	−0,47244	= 6,93 μA
1,362	25,65	19,72	−0,15225	id = 38,46 μA
1,392	33,80	26,87	+0,11016	
1,428	40,72	33,79	+0,38480	

Treapta II

1,680	50,00	3,67	−0,80879	curent rezidual =
1,704	53,66	7,33	−0,42463	= 46,33 μA
1,728	58,53	12,20	−0,09175	id = 67,33−46,33 =
1,752	63,83	17,50	+0,25315	= 21,00 μA

Coeficientul unghiular fiind egal cu −0,08 V pentru prima treaptă şi −0,06 V pentru treapta doua, rezultă că pentru $n = 1$ vom avea −0,75 pentru prima treaptă şi −0,98 pentru treapta a doua. Aceste rezultate arată că are loc o reducere în două trepte cu cîte un electron, iar reducerile sînt reversibile. (Devierea lui de la unitate, în cazul treptei întîia, s-ar datora erorilor determinării).

Studiul influenţei soluţiilor de bază asupra aspectului curbelor şi al potenţialului jumătăţii de treaptă

În ceea ce priveşte influenţa diferitelor soluţii de bază asupra $E\,{}^{1}/_{2}$, se observă din tabelele 5,6,7, că aceasta este cu mult mai mare decît influenţa variaţiei pH-ului, în aceeaşi soluţie de bază.

Tabela 5

NORADRENALONA

Soluţia de bază	pH	E 1/2	
		I	II
acetat de sodiu + acid acetic	3,42	−1,317	−1,652
NH_4Cl + HCl	1,5	−1,035	−1,225
NH_4Cl	4,5	−1,370	−1,730
NH_4Cl + NH_4OH	8	−1,385	−1,657
KCl	5	−1,412	−1,862
$Ca(OH)_2$	8,5	−1,662	−1,900
KOH	9,5	−1,525	—
LiOH	—	—	—

Potenţialele jumătăţilor de treaptă ale noradrenalonei în clorură de amoniu, faţă de electrodul normal de calomel, sînt : — 1,424 pentru prima treaptă şi — 1,784 pentru treapta a doua.

S-a urmărit, în continuare, obţinerea unor trepte cît mai nete, potrivite pentru dozarea cantitativă. S-a lucrat în următoarele soluţii de bază : clorura de amoniu, clorura de amoniu + acid clorhidric, clorura de amoniu + amoniac, acetat de sodiu + acid acetic, clorura de potasiu, hidroxid de calciu, hidroxid de litiu.

Tabela 6

ADRENALONA

Soluţia de bază	pH	E 1/2	
		I	II
NH_4Cl + HCl	1,5	−1,26	−1,42
CH_3COONa + CH_3COOH	3,42	−1,50	−1,82
NH_4Cl	4,5	−1,32	−1,67
KCl	5	−1,46	−1,74
NH_4Cl + NH_4OH	8	−1,38	−1,68
$Ca(OH)_2$	8,5	−1,66	−1,95
KOH	9,5	−1,43	—
LiOH	—	—	—

Potenţialele jumătăţilor de treaptă ale adrenalonei în clorură de amoniu, faţă de electroda normală de calomel, sînt : −1,374 pentru prima treaptă şi −1,724 pentru treapta doua.

Tabela 7

ALUDRONĂ

Soluția de bază	pH	$E_{1/2}$	
		I	II
$NH_4Cl + HCl$	1,5	−0,73	−0,93
$CH_3COONa + CH_3COOH$	3,42	−1,472	−1,81
NH_4Cl	4,5	−1,33	−1,68
KCl	—	—	—
$NH_4Cl + NH_4$	8	−1,35	−1,44
$Ca(OH)_2$	—	—	—
KOH	—	—	—
LiOH	9,5	−1,56	—

Potențialele jumătăților de treaptă ale aludronei de clorură de amoniu, față de electrodul normal de calomel, sînt : −1,384 pentru prima treaptă și −1,734 pentru treapta a doua.

S-a observat că aceste substanțe dau cele mai nete trepte în soluții de clorură de amoniu 1%.

În această soluție s-a efectuat studiul variației înălțimii treptelor cu concentrația.

3. Studiul variației înălțimii treptelor cu concentrația

Din rezultatele trecute în tabelele 8, 9, 10 și în figurile 5 (*a*, *b*, *c*) se vede că înălțimile (*h*) sînt perfect proporționale cu concentrația (pînă la 2 mg/ml soluție) ceea ce face posibilă dozarea lor cantitativă prin metoda polarografică.

4. Posibilitatea determinării de cetone în alcoolii respectivi

Pentru studiul acestei probleme în soluția de bază (clorură de amoniu 1%) s-a executat înregistrarea noradrenalinei, adrenalinei și aludrinei, mai întîi singure și apoi în amestec cu cetonele respective, în proporțiile din tabelele 11, 12, 13 și figurile 6 (*a*, *b*, *c*). Din figurile 6 (*a*, *b*, *c*,) se vede că

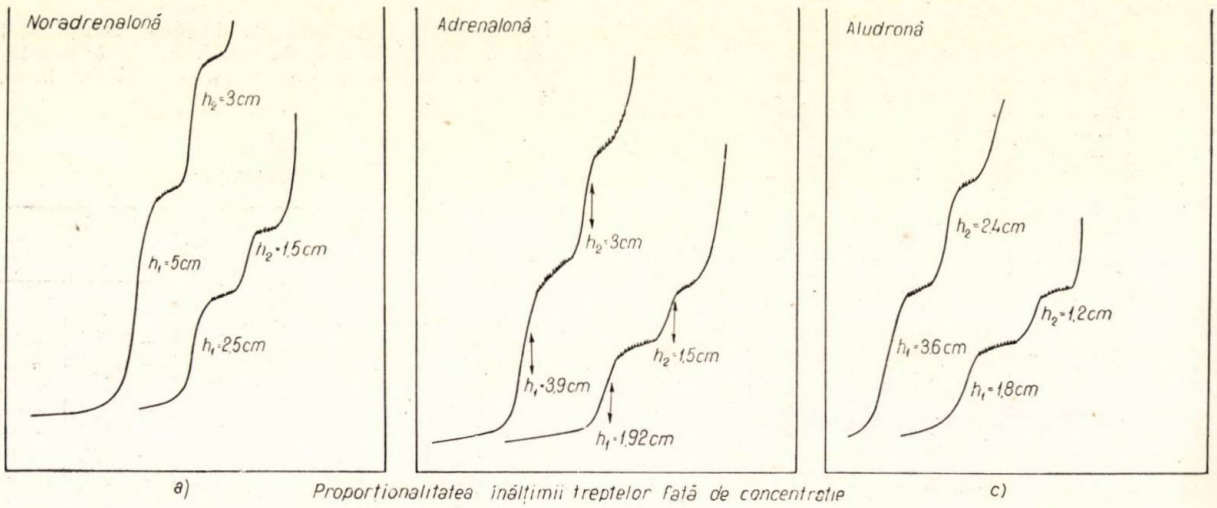


Fig. 5.

Tabela 8

NORADRENALONĂ

Conc.	h_1	h_2
0,004 g	5 cm	3 cm
0,002 g	2,5 cm	1,5 cm

Tabela 9

ADRENALONĂ

Conc.	h_1	h_2
0,004 g	3,9 cm	3 cm
0,002 g	1,9 cm	1,5 cm

Tabela 10

ALUDRONĂ

Conc.	h_1	h_2
0,004 g	3,6 cm	2,4 cm
0,002 g	1,8 cm	1,2 cm

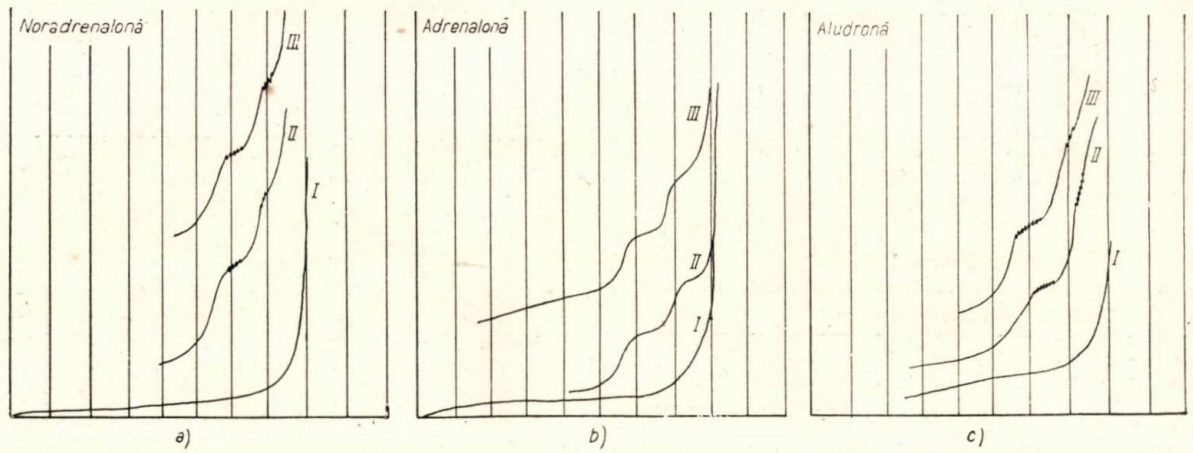


Fig. 6 :

a : *I* – noradrenalină în NH_4Cl; *II* – 50% noradrenalonă față de noradrenalină $S = 1/200$; *III* – 1% noradrenalonă față de noradrenalină $S = 1/30$.
b : *I* – adrenalină în NH_4Cl; *II* – 50% adrenalonă față de adrenalină $S = 1/200$; *III* – 1 % adrenalonă față de adrenalină $S = 1/30$.
c : *I* – aludrină în NH_4Cl; *II* – 0,5 % aludronă în aludrină $S = 1/30$; *III* – 5% aludronă în aludrină $S = 1/300$.

alcooli nu dau nici o treaptă, pe cînd cetonele respective dau trepte la potențialele: −1,38 și −1,75 (noradrenalona); −1,37 și 1,72 (adrenalona); −1,38 și 1,7 (aludrona), față de electroda normală de calomel.

Din figuri se vede că metoda polarografică prezintă suficientă sensibilitate pentru a decela cantități mici de noradrenalonă, adrenalonă și aludronă în noradrenalină, respectiv adrenalină și aludrină.

Tabela 11

AMESTEC NORADRENALINĂ-NORADRENALONĂ

Conc.	h_1	h_2	E 1/2		Sensibilitate.
			I	II	
1 %	2 cm	1,8cm	−1,38	−1,75	1/30
50 %	2,4 cm	—	−1,38	−1,75	1/200

Tabela 12

AMESTEC ADRENALINĂ-ADRENALONĂ

Conc.	h_1	h_2	E 1/2		Sensibilitate
			I	II	
1 %	1,5 cm	1,5 cm	−1,37	−1,72	1/30
50 %	1,5 cm	1,3 cm	−1,37	−1,72	1/200

Tabela 13

AMESTEC ALUDRINĂ-ALUDRONĂ

Conc.	h_1	h_2	E 1/2		Sensibilitate
			I	II	
0,5 %	1,85cm	—	−1,38	—	1/30
5 %	1,85cm	—	−1,38	—	1/3000

Modul de lucru

Înregistrările polarografice s-au executat în următoarele condiții:

Din soluțiile de sulfat de adrenalonă, sulfat de aludronă și clorhidrat de noradrenalonă, s-au luat pentru înregistrare 2 ml.

Din soluțiile de bază (NH_4Cl) 1 %; soluții tampon fosfat primar de sodiu + fosfat secundar de potasiu pH = 4,8, 5,6,7,8; tampon acetat de sodiu + ac. acetic pH = 3,42; clorură de potasiu 1 %, hidroxid de calciu 1 %, hidroxid de potasiu 1 %, hidroxid de litiu 1 %) s-au luat pentru o înregistrare 2 ml. În cazul amestecului de clorură de amoniu 1 % cu acid clorhidric, la 2 ml soluție clorură de amoniu 1 % s-a adăugat 1 ml acid clorhidric conc., iar în cazul amestecului clorurii de amoniu 1 % cu amoniac s-au adăugat 5 picături de amoniac conc. la 2 ml clorură de amoniu 1 %.

Pentru suprimarea maximelor s-au adăugat 3 picături soluție de gelatină 1 %. Înainte de înregistrare s-a barbotat în soluție hidrogen timp de 5 minute.

Înregistrările s-au efectuat cu aparatul Heyrowsky tip V. 301. S-a lucrat în general la o tensiune de 4V și la o sensibilitate a galvanometrului de 1/200.

Viteza de picurare la electroda picurătoare de mercur a fost de 3 secunde.

Dozarea cetonelor în alcolii respectivi s-a făcut în soluție de clorură de amoniu 1 %, în condițiile arătate.

Bibliografie

1. Dusinsky G., Cekoslov, Farmac. S. 196−99 (1956).
2. Valjasko N. A. și Rosum S., O. X. 18−710 (1948).
3. Pasternak R., Helv. Chim. Acta, 31, 753 (1948).
4. Heyrowsky-Ilkovic, Collection, 7, 198 (1935).

STUDIU ASUPRA CALITĂȚII RECIPIENȚILOR DE STICLĂ PRODUȘI IN R.P.R.

N. Popovici și A. Grigoriu

Prin calitățile sale, sticla s-a impus de mult ca un recipient de prim ordin pentru cele mai diverse utilizări și farmacia este un domeniu în care recipientul de sticlă este încă de neînlocuit. Cu toată această largă utilizare, mult timp nu s-a acordat prea mare atenție calității sticlei. Numai după introducerea largă a soluțiilor injectabile calitatea sticlei începe să fie discutată. La noi în țară, pînă la naționalizare s-au utilizat recipienți de sticlă de diverse calități, chiar din sticla cea mai ordinară. După naționalizare s-au introdus STAS-urile nr: 2065−56, 80−55, 4112−53 și 5611−57, care reglementează calitatea acestor produși. Un studiu sistematic însă, privind calitatea sticlei folosite pentru recipienți farmaceutici în R.P.R., după cunoștința noastră încă nu s-a făcut, deși este necesar. STAS-urile au fost mai mult adaptate posibilităților de realizare ale întreprinderilor producătoare de sticlă. Nu s-a verificat însă sistematic dacă condițiile STAS-ului sînt suficiente pentru a stabili condițiile ce trebuie impuse unei sticle cu utilizări farmaceutice.

Sticla este un amestec complex și omogen de silicați, cu o compoziție care variază în limite foarte largi fără o formulă stoechimetrică. După calitatea și cantitatea diverselor materii prime compoziția sticlei poate varia în limite foarte largi, dacă nu chiar la infinit. Sticla obținută în condiții atît de variabile prezintă, bineînțeles, și însușiri variate care privesc duritatea, rezistența termică, transparența pentru lumină, rezistența la agenții atmosferici (aer, umiditate) și rezistența chimică.

Din punctul nostru de vedere rezistența chimică este factorul cel mai important. În aprecierea calității unei sticle intervin, bineînțeles, și factori economici (de exemplu o sticlă cu bor se topește mai greu, cuptorul rezistă mai puțin, sticla se lucrează mai greu etc.), dar noi — ca farmaciști — trebuie să ne întrebăm în primul rînd dacă sticla influențează calitatea medicamentului. O sticlă necorespunzătoare poate provoca o precipitare a alcaloizilor din sărurile lor sau o depunere a oxizilor sau hidroxizilor din sărurile unor metale, sau — modificînd pH-ul soluției — poate duce la precipitarea unor coloizi sau la hidroliza unor glucozizi etc.

În ultimii ani se discută la noi destul despre calitatea recipienților, fără rezultate concrete, lucru datorit — după noi — în bună parte faptului că lipsesc date concrete care să stea la baza discuțiilor.

Ne-am propus, de aceea, să supunem recipienții noștri de sticlă unor cercetări sistematice și în nota de față redăm rezultatele preliminare pe care le-am obținut.

Este știut că sticla este atacată de apă, de acizi și de baze, atacul variind cu concentrația agentului atacant, cu timpul și cu temperatura. Ne-am îndreptat, de aceea, cercetările pentru a stabili rezistența sticlei produsă în țară față de acești agenți. Ne-am ocupat în primul rînd de sticla de fiole, recipientul cel mai discutat. Pentru ca cercetările noastre să ne ducă la rezultate comparabile, ne-am procurat o cantitate suficientă de fiole de 5 ml, dintr-un singur lot de fabricație, fiole de mașină, corespunzătoare STAS-ului din punctul de vedere al rezistenței chimice.

Aspectul și calibrarea lasă însă de dorit. Fiolele studiate sînt de forma Ag și de forma B din STAS 80−55, cu dimensiunile variind astfel:

D = între 14,2 mm și 15,2 mm, în loc de 14,5 ± 0,5;
H = între 128 mm și 135 mm, în loc de 120 ± 5;
h = între 39 mm și 47 mm, în loc de 41 ± 1.

Grosimea pereților variază pentru aceeași fiolă, ca și pentru fiole diferite, între 0,7 mm și 0,8 mm, în loc de 0,5—0,7 mm. Sticla este verzuie, fiolele sînt murdare pe dinafară și pe dinăuntru.

A. Reziduu la evaporare

Circa 2 000 fiole au fost spălate cu apă comună și clătite cu apă distilată. Apoi au fost deschise cu grijă și au fost umplute de două ori cu apă distilată și apoi cu apă bidistilată. Apele de spălare s-au strîns și s-a determinat reziduul lăsat prin evaporarea a 100 ml apă de spălare, adus la greutate constantă la 105°. Rezultatele sînt consemnate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. lot.	Reziduul în 100 ml uscat la 105°C		
	I spălare (g)	II spălare (g)	III spălare (g)
1	0,0012	0,0002	0,0030
2	0,0012	0,0008	0,0007
3	0,0016	0,0014	0,0012
4	0,0004	0,0008	0,0002

Se vede că reziduul, chiar după a treia spălare, este departe de a fi neglijabil, dovadă că suprafața internă a fiolelor este impurificată cu praf.

B. Rezistența chimică

1. **Ataeul cu apă.** O parte dintre fiolele spălate, conform indicațiilor din aliniatul precedent, au fost umplute cu apă bidistilată, fiartă și răcită. Această apă prezenta următoarele caracteristici:

Conductibilitate electrică 170 000—250 000.

*p*H = 6— 6,94 (electrod de sticlă).

După umplere, fiolele au fost închise la flacără în modul obișnuit și sterilizate astfel:

a) un lot s-a sterilizat o oră la 120°C;

b) un lot s-a sterilizat 30 min la 120°C;

c) un lot s-a sterilizat de două ori cîte 30 min la 120°C la un interval de 24 de ore;

d) un lot s-a sterilizat de trei ori cîte 30 min la 120°C la un interval de 24 de ore;

e) un lot s-a sterilizat 90 min la 120°C.

După fiecare sterilizare, 100 de fiole s-au deschis și s-a determinat alcalinitatea cedată prin titrare cu acid sulfuric *n*/50, pe 100 ml apă în prezența roșului de metil. În tabela 2 este indicat numărul de ml de acid utilizat pentru neutralizare (media a trei determinări). Titrarea s-a făcut cu o microbiuretă.

Tabela 2

Nr. probei	Sterilizat la 120°C				
	60′ ml	90′ ml	30′ ml	2 × 30′ ml	3 × 30′ ml
1	0,32	0,34	0,14	0,21	0,35
2	0,24	0,30	0,16	0,24	0,29
3	0,23	0,26	0,23	0,27	0,29

Toate fiolele cedează, sub influența apei, alcalinitate. Cantitatea de alcalii cedată variază cu timpul încălzirii, fiind aproximativ aceeași dacă sterilizăm o dată timp mai îndelungat sau dacă sterilizăm la aceeași temperatură cu intermitență același timp.

Loturi din aceleași fiole, sterilizate conform indicațiilor de mai sus, au fost păstrate la temperatura camerei și la adăpost de lumină. La anumite intervale, s-a determinat alcalinitatea cedată în condiții identice ca mai sus. În tabelele 3 și 4 sînt indicate datele respective (media a trei determinări). Se vede din tabela 3 că conductibilitatea apei crește în mod sensibil, deci în soluție apar ioni. Alcalinitatea titrabilă, după stocare, este mai mică decît aceea titrată după trei sterilizări, ceea ce nu poate fi interpretat altfel decît că în timp are loc un schimb de ioni între soluție și suprafața sticlei, care duce la stabilirea unui echilibru. De asemenea, pare că variația *p*H-ului nu este suficientă pentru a permite să apreciem intensitatea fenomenelor.

Tabela 3

Nr. probei	6 luni stocare ferit de lumină		
	*p*H	Conductibilitate electrică Ω	H_2SO_4 ml *n*/50
1	6,82	65 000	0,172
2	7,07	48 000	0,240
3	6,42	53 000	0,236

Tabela 4

Nr. probei	ml H_2SO_4 *n*/50 consumați de 100 ml apă după sterilizare			
	24 ore	30 zile	60 zile	90 zile
1	0,35	—	0,34	—
2	0,30	—	0,26	0,26
3	0,34	0,30	0,31	—
4	0,27	—	0,26	0,24
5	0,31	—	0,30	—

2. **Ataeul cu acizi.** Pentru această serie de determinări, au fost umplute cu soluție de acid sulfuric *n*/2 000 ,fiole din același lot, spălate în exterior și în interior așa cum am indicat mai înainte,

După sudare la flacără fiolele s-au sterilizat astfel:

a) un lot s-a sterilizat 90 min la 120°C;

b) un lot s-a sterilizat 30 min la 120°C;

c) un lot s-a sterilizat de 2×30 min la 120°C, la 24 de ore interval;

d) un lot s-a sterilizat de 3×30 min la 120°C, la 24 de ore interval.

La 24 de ore după fiecare sterilizare s-au deschis 100 de fiole, iar în soluția obținută s-a determinat aciditatea, prin titrarea a 100 ml cu soluție de hidroxid de sodiu *n*/50, în prezența roșului de metil. Rezultatele sînt prezentate în tabela 5. Cifrele din tabela 5 indică ml hidroxid de sodiu *n*/50 consumați de 100 ml sol. din fiole (media a trei determinări).

Tabela 5

Nr. probei	Nesterilizate ml	Sterilizate la 120°C			
		90′ ml	30′ ml	2x30′ ml	3 × 30′ ml
1	2,48	2,21	2,19	2,16	2,13
2	2,51	2,13	2,17	2,14	1,97

Aciditatea soluției scade în timpul sterilizării. Se observă același ritm de atac ca și la apa distilată. Pentru comparație indicăm în tabela 6 numărul de ml soluție H_2SO_4 *n*/50 corespunzători la alcalinitatea cedată de sticlă în apă (tabela 2) și în soluție acidă (tabela 5).

Tabela 6

Nr. probei	Steril, 3×30′ la 120°C		Steril. 90′ la 120°C	
	atac cu apă	atac cu acizi	atac cu apă	atac cu acizi
1	0,35	0,40	0,34	0,32
2	0,29	0,58	0,30	0,43
3	0,29	—	0,26	—

Fiole cu soluție acidă, preparate ca mai sus, au fost păstrate la temperatura camerei, ferite de lumină și la diferite intervale s-a determinat aciditatea soluției după metoda indicată mai sus. În tabela 7 se arată numărul de ml soluție hidroxid de sodiu *n*/50 utilizați pentru a neutraliza 100 ml soluție acidă (media a trei titrări).

Tabela 7

Nr. probei	24 ore după sterilizare	10 zile după sterilizare	30 zile după sterilizare	90 zile după sterilizare
1	2,13	—	2,03	1,96
2	2,13	2,08	2,03	—
3	1,97	2,04	—	1,8

Şi în acest caz aciditatea soluţiei scade, respectiv sticla mai cedează alcalii. Se observă şi aici o tendinţă spre un echilibru.

3. **Atacul cu alcalii.** Un număr de fiole din acelaşi lot, spălate ca mai sus la exterior şi interior, s-au umplut cu soluţie de hidroxid de sodiu $n/2\,000$ (*p*H = 9,6). După sudare fiolele s-au sterilizat după cum urmează:

a) un lot 90 min la 120°C;
b) un lot 30 min la 120°C;
c) un lot 2×30 min la 120°C la 24 de ore interval;
d) un lot 3 × 30 min la 120°C la 24 de ore interval.

La 24 de ore după fiecare sterilizare s-au deschis 100 de fiole şi în soluţia obţinută s-a determinat alcalinitatea, titrîndu-se 100 ml cu acid sulfuric $n/50$ în prezenţa roşului de metil. În tabela 8 se dă numărul de ml de acid sulfuric $n/50$ utilizat pentru această neutralizare (media a trei determinări).

Tabela 8

Nr. probei	Înainte de sterilizare ml	Sterilizat la 120°C			
		90′ ml	30′ ml	2 × 30′ ml	3 × 30′ ml
1	2,51	3,92	3,43	3,85	4,04
2	2,56	3,72	3,43	3,86	4,14

Şi în acest caz sticla cedează alcalinitatea şi se observă că există o legătură între timpul de încălzire şi alcalinitatea cedată.

Conform tabelelor 2 şi 8 se vede în tabela 9, comparativ, numărul de ml H_2SO_4 $n/50$ consumaţi pentru neutralizarea alcalinităţii cedată de sticlă în apă şi în soluţie alcalină.

Tabela 9

Nr. probei	Steril. 90′ la 120°C		Steril. 3 × 30′ la 120°C	
	atac cu apă	atac alcalin	atac cu apă	atac alcalin
1	0,34	1,41	0,35	1,53
2	0,30	1,16	0,29	1,58
3	0,26	—	0,29	—

Probe din acelaşi lot de fiole s-au păstrat după sterilizare şi s-a determinat, la diferite intervale, alcalinitatea, după metoda arătată mai sus. Se indică ml soluţie H_2SO_4 $n/50$ consumaţi pentru neutralizarea a 100 ml soluţie (media a trei determinări, tabela 10).

Şi în acest caz constatăm că, după un anumit timp, alcalinitatea soluţiei scade, tinzînd să se apropie de un echilibru. Această tendinţă spre un echilibru, care se manifestă în toate încercările, este foarte interesantă. Datele noastre sînt încă insuficiente şi nu permit încă concluzii definitive, însă pare că ajungem la rezultate comparabile cu cele obţinute de Fateeva şi Koldaev [9], care pe altă cale ajung la concluzii asemănătoare. Aceşti autori au păstrat fiole de

Tabela 10

Nr. probei	ml H_2SO_4 $n/50$ consumaţi de 100 ml soluţie după sterilizare				
	după 24 ore	după 10 zile	după 30 zile	după 60 zile	după 90 zile
1	4,04	—	3,94	3,90	3,85
2	3,92	—	3,75	—	—
3	4,14	3,94	3,86	—	—
4	3,72	3,65	—	—	—

diferite calităţi umplute cu diferite soluţii, stabilind din cînd în cînd *p*H-ul soluţiei şi au constatat că *p*H-ul creşte pînă la o anumită valoare şi apoi începe să scadă cu tendinţa de echilibru. Fateeva şi Koldaev explică fenomenul prin formarea unei pelicule protectoare din gel de acid silicic saturat cu ioni de metale alcalino-pămîntoase.

Datele noastre par să confirme cele stabilite de aceşti autori, însă mai trebuie verificate.

Concluzia care se conturează din datele obţinute de noi pînă acum este că sticla de fiole fabricată în R.P.R. este de o calitate acceptabilă, însă nu corespunzătoare tuturor scopurilor.

La utilizare, ar fi necesar să se ţină seamă de faptul că sticla cedează la sterilizare o cantitate apreciabilă de alcalii.

Fiolele de sticlă sînt murdare în interior şi chiar spălări repetate cu apă nu îndepărtează toate impurităţile aderente.

Din punctul de vedere al prezentării şi al calibrării, fiolele asă încă mult de dorit.

Bibliografie

1. ***, Farmacopeea Romînă, p. 72.
2. ***, Farmacopeea Franceză, ed. VII, p. 54.
3. ***, Farmacopeea Sovietică, p. 692.
4. ***, Farmacopeea Ungară, p. 214.
5. ***, STAS C.S.N. 664.041.
6. ***, B. P. 1953, p. 851 şi STAS Britanic 795/1938.
7. ***, U.S.P., XV, p. 922.
8. Beyer, Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden (Conductibilitatea electrică a apei), p.26, vol. I, Leipzig, 1956.
9. Koldaev B. G., Fateeva Z. M., Studiul stabilităţii chimice a fiolelor de sticlă, Med. Prom. 1, 26, 1957.
10. Fahrig W., Das pharmazeutisch verwendete Glas. Betrachtungen über Struktur und Eigenschaften. Die Pharm. Ind., nr. 494, noiembrie 1955.
11. Oreste Scaglione, Attilo Varia, Caracteristiche Chimico-Fiziche dei vetri per uso farmaceutica, Boll. chim. farm. 97, 277, 1958.
12. Sen K. B., (Calcuta), Glass for chemical ware. Trans. Ind. Ceram. Soc. 1954, 13; C.A. p. 2041.
13. Botvinski O. K., Tarasov R. V., Problem of chemical stability of glass, Sticle i Keram., 11, nr. 6, 1954.
14. Duhova S. K., Schmidt J. A., Chemical Stability of vitrous silicates and sodium alumino silicat, Stekla i Keram. 11, nr. 6, 1954.
15. Duhova S. K., Schmidt J. A., Reactions of sodium silicat and alumino silicat glasses with aqueous solns. VII. Reactions of sodium silicat and alumino silicat glasses with salt solutions. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.; C.A. 1956. 6003.
16. Atam Ram şi colab., Glass containers suitable for distilled water. Bull Central Glas Ceram-Research Inst. (India) 1954, 1.
17. Confalikova N. şi Lehnfeld B., New chemical testes for the determinations of alcalinity of glass. Farmacia, 23, 9, 13; C.A. 1955, 7208.
18. Lupata G., Atti, Some changes within the glass surface, especially concerning pharmaceutical glass. III. Congr. intern. vetro. Veneţia, 1953; C.A. 1955, 9242.
19. Sudhir Sen, Tovley F. V., Effect of Na_2O/K_2O ratio on chemical durability of alkali-lime-silica glass. J. Am. Ceram. Soc., 38, 1955, C.A. 1956, p. 10 594.
20. Raggon F. C., Bacon Fr. R., (Toledo) Action of hydrochloric acid solutions on borosilicate and soda-lime glass bottles. Am. Ceram. Soc. Bull. 1954, 33; C. A. 1955, p. 11 973.
21. Bodnarev K. I., Effect of zirconia on chemical stability of glass Stekla i Keram., 11, nr. 7, 1954.
22. ***, STAS-uri pentru sticlă R.P.R.; (318–56; 598-53; 817–49; 3593–52; 80–55).

NOUTĂȚI TEHNICE DIN U.R.S.S.

Uzina „Dzerjinski" din Kiev a construit un lot de automate pentru dozarea precisă a substanțelor chimice. Conducerea procesului tehnologic după rețeta stabilită asigură o apreciabilă îmbunătățire calitativă a producției, fiecare dozator cîntărește într-un minut două porții de materie primă în greutate de la 50 g pînă la 1 kg.

Noile automate vor fi montate la linia tehnologică a uzinei de cauciucuri de automobile din Voronej, la pregătirea componenților șarjei de cauciuc. Ele pot fi folosite și la alte întreprinderi chimice, precum și la uzine care produc piese de precizie din mase plastice.

La uzina de superfosfați din Riga, a fost construită o nouă cameră mecanizată cu funcționare continuă, cu un volum de 80 m³. Ea produce peste 1 000 kg superfosfat pe oră la fiecare m³ din volumul ei, adică de două ori și jumătate mai mult decît camerele de tipul Moritz Standard.

STADIUL ȘI PERSPECTIVELE FOLOSIRII IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN R.D.G.

Folosirea izotopilor radioactivi în munca de cercetare și în producție contribuie la ridicarea standardului de viață al oamenilor muncii și este în consecință un ajutor prețios la construirea socialismului în R.D.G. și dovedește totodată posibilitatea întrebuințării energiei nucleare pentru scopuri pașnice.

Dezvoltarea cercetărilor nucleare și a folosirii tehnicii nucleare în R.D.G. a fost posibilă numai cu ajutorul frățesc al Uniunii Sovietice. În ultimii ani, un număr mare de cercetători și oameni de știință au avut posibilitatea de a studia fizica și tehnica nucleară în U.R.S.S. După recunoașterea Republicii Democrate Germane ca stat suveran, s-a constituit sfatul științific pentru întrebuințarea pașnică a energiei nucleare, de pe lîngă Consiliul de Miniștri, sub președinția profesorului dr. Gustav Herz, laureat al Premiului Nobel. Acest sfat funcționează ca organ central al guvernului și îndrumează o serie de comisii, ca de exemplu, comisia pentru izotopi, pentru deșeuri radioactive, pentru aparate, pentru construirea laboratoarelor, pentru protecția contra razelor etc.

Oficiul pentru cercetarea nucleară și pentru tehnica nucleară funcționează, de asemenea, ca organ central al guvernului și răspunde pentru întreaga activitate în acest domeniu.

Pentru asigurarea cadrelor necesare a fost organizată facultatea pentru tehnica nucleară la Școala Superioară Tehnică din Dresda. Concomitent au fost lărgite instituțiile existente și au fost întemeiate Institutul pentru radioactivitatea aplicată din Leipzig și Colectivul de lucru pentru cercetarea practică a izotopilor, din Berlin — Buch.

Cursuri periodice pentru tehnica izotopilor au fost organizate la Buch și la Leipzig, în special pentru atomii marcați și apoi la Dresda pentru subiecte mai generale.

Au fost organizate, cursuri, în cadrul Școlii Superioare pentru Construcția de Mașini grele din Magdeburg și la Școala Superioară pentru Electrotehnică din Ilmenau, cursuri speciale pentru examinarea materialelor de construcție, unde participanții au studiat defectoscopia cu ajutorul razelor γ. Aproximativ 500 de persoane din diverse ramuri ale științelor naturale au absolvit pînă în prezent aceste cursuri.

Din cauza lipsei de aparate folosite în cercetări nucleare și în special a aparatelor de măsură a razelor, a fost organizată o întreprindere specială, VEB Vacutronik, Dresda. Institutul pentru construcția aparatelor din Berlin construiește contoare de raze, în serie. O parte a necesarului de aparate este acoperită din import. Circulația și întrebuințarea izotopilor radioactivi este reglementată prin lege. Deșeurile radioactive sînt supuse unui control riguros și a fost instituită o inspecție pentru apărarea contra razelor.

Lucrările cu izotopi radioactivi artificiali au fost începute în R.D.G. în anul 1956. Izotopii radioactivi se importă exclusiv din U.R.S.S. în cantități crescînde. În anul 1957 au fost importați diverși izotopi, avînd o intensitate de 62,7 C, pe lîngă 5 instalații terapeutice cu Co-60, avînd în total 1 824 C.

Izotopii radioactivi se întrebuințează în următoarele trei domenii: în medicină (pentru diagnostică și terapie), în științele naturale și în tehnică, în ajutorul cercetării și direct în producție.

Folosirea izotopilor radioactivi în medicină are loc conform planului Ministerului Sănătății. Domeniul principal de aplicare este diagnoza funcției glandelor tiroide cu ajutorul iodului-131. O clinică stomatologică întrebuințează, de asemenea, iod-131 în scopuri diagnostice. Funcționarea sistemului circulator se controlează cu ajutorul sodiului-24, pe cînd durata de funcționare a eritrocitelor poate fi stabilită prin folosirea fierului-59 și a cromului-51.

În scopuri terapeutice se întrebuințează iod-31, în tratamentul bolii glandei tiroide, fosforul-32 contr policitemiei și aurul-198 contra tumorilor abdominale.

Pentru terapia cu raze γ se întrebuințează actualmente cinci instalații cu Co-60. Planul de perspectivă al Ministerului Sănătății prevede sporirea numărului centrelor terapeutice cu izotopi radioactivi de la 3 la 15, iar a celor diagnostice de la 5 la 45.

În prezent, izotopii radioactivi sînt cel mai mult întrebuințați în cercetare. Un număr de peste 40 de institute, uzine și secții independente ale institutelor, lucrînd în cele mai diverse domenii atît de diferite, cum sînt de exemplu, uzura căptușelii furnalelor înalte cu CO-60; fiziologia celulară cu P-32; separarea produselor de fisiune, prospectarea țițeiului; timpul de curgere și repartiție cantitativă a apei în instalațiile de purificare ale apelor reziduale; aplicabilitatea metodelor analitice la cantități foarte mici de alcalii; gradul de utilizare a fosforului din îngrășămintele minerale și multe altele.

Cercetarea aplicată pentru industrie este încetinită prin faptul că utilitatea unor astfel de lucrări este de multe ori desconsiderată, iar dificultățile instalării unor laboratoare cu izotopi sînt exagerate.

Întrebuințarea izotopilor radioactivi în producție este încă puțin dezvoltată din cauză că, în condițiile industriale, nu se pot folosi instrumentele universale, ci sînt necesare aparate speciale, robuste.

* * *

Colectivul „Cercetarea aplicată a izotopilor radioactivi" din cadrul Institutului pentru medicină și biologie din Berlin-Buch lucrează în cinci secții, și anume: anorganică, organică, biochimie, radiobiologie și fizică.

Secția anorganică se ocupă cu confecționarea preparatelor închise de Co-60, Th-234, Sr-90 și Cs-137. Dintre produsele de dezagregare naturale, s-au pus în circulație preparate de radiu D, E și F cu și fără suport. Pînă în prezent s-au obținut un număr de peste 300 de preparate pentru diferite scopuri. Din produsele de fisiune ale uraniului s-au preparat La-140 și Y-90.

Secția organică a studiat sinteza combinațiilor marcate cu C-14 și S-35. Pînă în prezent au fost sintetizate următoarele combinații marcate: acid piruvic-2-C-14; uree C-14; acid azotic-2-C-14; alanină-1-C-14 și -3-C-14; acid aspartic--4-C-14 și -3-C-14; acid glutamic-4-C-14; acid ε-amino-capronic-1-C-14 și perlon marcat la grupa carbonilică cu C-14. Aceste combinații servesc la cercetări biochimice și fiziologice.

Secția biochimică cercetează formarea și descompunerea acizilor nucleici cu ajutorul izotopilor radioactivi, iar secția radiobiologică se ocupă mai ales cu problema măsurilor de protecție contra razelor.

Secția de cercetări fizice se ocupă cu metodele de construire a centralelor și a aparatelor de măsurat, precum și cu dezvoltarea aparatelor speciale și a dozimetrelor.

Colaborarea între diversele institute de cercetare este satisfăcătoare.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Unele aspecte şi tendinţe privind industria de medicamente din străinătate

Combaterea durerii a constituit din cele mai vechi timpuri o preocupare tot atît de importantă pentru omenire ca şi procurarea hranei, a obiectelor de îmbrăcăminte pentru a feri organismul de intemperii, a adăpostului sau a apărării oamenilor de animalele sălbatice în mijlocul cărora trăiau. Mijloacele pe care le-a folosit, milenii întregi, omenirea în acest scop au fost extractele naturale din plante sau organe animale, unele avînd o eficacitate terapeutică dovedită, iar altelor atribuindu-li-se proprietăţi de vindecare fără ca acestea să existe în realitate.

O dată cu dezvoltarea chimiei, în prima jumătate a secolului al 19-lea, au început să fie folosite ca medicamente o serie de săruri anorganice, dintre care o parte se mai menţin şi astăzi, mare parte fiind însă depăşite şi înlocuite cu produse de eficacitate mai mare. Dezvoltarea chimiei organice în a doua jumătate a secolului trecut a permis introducerea în arsenalul terapeutic a unor medicamente de sinteză, al căror consum a crescut an de an, multe din ele păstrîndu-şi şi astăzi valoarea terapeutică.

Astfel, eterul şi cloroformul au început să fie utilizate ca narcotice din anul 1846, acidul salicilic din 1847, antipirina din 1884, iar faimoasa aspirină din 1899, şi spunem faimoasă pentru că este unicul medicament ale cărui proprietăţi terapeutice au determinat o creştere continuă a consumului mondial, chiar şi în ultimii ani, cu toată multitudinea de medicamente noi care au apărut în ultimul timp.

Secolul al 20-lea cunoaşte o creştere continuă a numărului de produse cu proprietăţi terapeutice, chiar din primii ani. Începînd cu fabricarea substanţelor chimice la care s-au descoperit proprietăţi antiseptice, cum ar fi de pildă albastrul de metilen, continuînd cu combinaţiile de arsen şi bismut, prima perioadă a acestui secol s-a încheiat, după părerea noastră, în 1935, cu descoperirea sulfamidelor; această perioadă se caracterizează prin faptul că problema obţinerii medicamentului se desprinde net de farmacie şi trece în industrie, devenind una din ramurile industriei chimice organice de sinteză fină.

Era sulfamidelor şi a vitaminelor, aşa cum a fost intitulată perioada de imediat înainte şi din timpul celui de-al doilea război mondial, a fost completată cu noi compuşi cu acţiune terapeutică spectaculoasă, cum ar fi antibioticele, vaccinul antipoliomielitic, hormonii de sinteză, produsele hipotensive şi citostatice, care au mărit considerabil arsenalul terapeutic de care dispune astăzi omenirea.

Consumul de medicamente este într-o continuă creştere datorită faptului că apar, din ce în ce mai mult, medicamente cu acţiune terapeutică specifică pentru anumite boli pentru care pînă acum nu existau mijloace terapeutice directe. Aceasta nu înseamnă însă că s-ar putea trage falsa concluzie că în momentul în care s-ar găsi medicamente specifice care să acopere întregul număr de maladii cunoscute astăzi, problema medicamentelor ar fi rezolvată, deoarece — şi acesta este un exemplu caracteristic — prin apariţia mijloacelor noi de combatere a microorganismelor generatoare de infecţii, acestea sînt în cele mai multe cazuri distruse, selecţionîndu-se însă în mod natural altele ce devin rezistente şi pentru care trebuie căutate noi substanţe corespunzătoare pentru combaterea lor. Aceasta nu înseamnă însă decît că imensa activitate de cercetare ce se desfăşoară în toată lumea în ultimii ani şi care a dus la rezultate atît de spectaculoase pînă acum în combaterea unor maladii, trebuie continuată cu şi mai multă asiduitate şi pe viitor, pentru a reuşi — pe cît posibil — să se asigure o viaţă medie cît mai îndelungată şi pentru a elimina cît mai repede variatele suferinţe pe care le mai au oamenii astăzi.

Şi din acest punct de vedere, creşterea producţiei de medicamente în paralel cu îmbunătăţirea asistenţei medicale şi a condiţiilor de muncă şi igienă a dus, de pildă în U.R.S.S., la creşterea vieţii medii de la 44 de ani în anul 1926, la 67 de ani în anul 1956.

Un alt exemplu, de asemenea elocvent, de ceea ce reprezintă medicamentele pentru omenire, este faptul că epidemia de gripă din anii 1918—1919 a distrus, datorită complicaţiilor ce apăreau, aproximativ 13 milioane de vieţi pe tot globul, în timp ce cea din anul 1956, deşi nu existau în acea perioadă mijloace directe de combatere, a distrus sub 5% din numărul celor atinşi. Exemple tot atît de spectaculoase se pot găsi în combaterea malariei, a luesului, a maladiilor infecţioase, a scorbutului, precum şi a numeroase maladii funcţionale, ca să nu mai vorbim de holeră, exantematic, ciumă şi altele care au decimat milioane de vieţi de-a lungul secolelor.

Întrucît în prima perioadă a acestui secol (pînă la izbucnirea celui de-al doilea război mondial), industria chimică de sinteză organică fină era concentrată în vechea Europă, în Germania, aceasta ocupa şi în producţia de medicamente primul loc, deţinînd aproximativ 40% din exportul mondial. Odată însă cu izbucnirea războiului într-o serie de ţări mari importatoare pînă atunci, lipsa de medicamente a determinat crearea unei industrii proprii — cazul S.U.A., Canada, care în scurt timp, datorită rentabilităţii foarte mari pe care această ramură industrială chimică o oferă, au devenit exportatori de medicamente în ţările cu industrie chimică organică mai puţin dezvoltată.

În ţările din răsăritul Europei şi în Asia, numai după eliberarea acestora de sub dominaţia capitalistă, s-a început, într-un ritm accentuat, crearea de industrii de medicamente proprii care să satisfacă în mare măsură nevoile interne, pentru unele produse creîndu-se chiar disponibilităţi, foarte favorabile din punct de vedere economic pentru export.

În U.R.S.S., grija faţă de om a determinat ca din primii ani ai puterii sovietice, problemei medicamentului să i se acorde importanţa cuvenită, dezvoltarea producţiei şi sortimentului de produse cu activitate terapeutică făcîndu-se pe baze ştiinţifice. În afară de numeroase cercetări întreprinse în cadrul catedrelor universitare şi al laboratoarelor uzinale, încă din anul 1920 a luat fiinţă la Moscova, Institutul Unional de cercetări chimico-farmaceutice, a cărui intensă activitate s-a axat în jurul următoarelor obiective:

— elaborarea de procese tehnologice pentru noi medicamente;

— verificarea acestora pe instalaţii semiindustriale, în vederea stabilirii de indici tehnico-economici optimi, înlocuirea materiilor prime din import cu cele indigene, folosirea plantelor indigene pentru obţinerea de noi principii active, precum şi îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice aplicate în industrie.

Numai în problema valorificării plantelor indigene s-au studiat peste 1 300 de specii, izolîndu-se 129 de alcaloizi noi, la 42 dintre aceştia stabilindu-se şi structura. Dintre alcaloizii introduşi în producţie menţionăm: salsolina, platifilina, diplocina, efedrina etc.

Pe linia de sinteză organică, s-au pus la punct şi au intrat în fabricaţie un mare număr de produse din care menţionăm: hidrazida acidului izonicotinic, ptivazida, saluzida, acnidina, plasmucidul, promedolul, bigumalul, preparate purinice (teobromura şi teofilina), glicosizi cardiotonici, tropazina, piramidonul, novalgina, butazolidina, sulfamide, substanţe de contrast pentru radiografii, hormoni, antibiotice, tranchilizanţi, produse citostatice etc.

Această activitate susţinută de cercetare s-a reflectat printr-o creştere corespunzătoare a producţiei de medicamente. Astfel, în comparaţie cu anul 1937, producţia globală de medicamente a crescut pînă în anul 1950 de 6,4 ori, iar în perioada 1950—1955 de alte 2,8 ori. În anul 1958, creşterea producţiei de medicamente în U.R.S.S. faţă de anul 1957 este de peste 20 %. În primele şapte luni ale anului trecut, producţia de streptomicină a crescut cu 34,2 %, cea de biomicină cu 30,8%, iar cea de vitamine cu

27,5% față de anul 1957. În aceeași perioadă, producția de vitamină B_{12} a crescut de două ori, cea de largactil de aproximativ 2,5 ori, iar cea de levomicetină de 2,8 ori. Indici asemănători de creștere apar și la produsele cu acțiune hipotensivă, la preparatele hormonale, la unele tipuri de sulfamide noi etc.

În afară de acesta, prin experiența cîștigată, industria sovietică de medicamente a pus la dispoziția țărilor de democrație populară un mare număr de procese tehnologice pentru obținerea de noi medicamente, precum și instalații întregi pentru fabrici de antibiotice și de medicamente de sinteză.

În Republica Populară Chineză, în afara medicamentelor create de milenii de medicina populară care folosește extracte din plante, organe de animale sau săruri minerale, preparînd în mod curent peste 2 000 de forme medicamentoase, o industrie proprie de medicamente de sinteză nu a existat pînă la revoluția populară, toate medicamentele curente fiind în trecut importate. În anii puterii populare s-au pus bazele dezvoltării unei puternice industrii de medicamente de sinteză și biosinteză, producția globală de medicamente din această categorie crescînd în perioada 1952—1957 de 5,8 ori. În această perioadă, producția de sulfamide a crescut de 28 de ori, cea de tablete de 4,34 ori și cea de fiole de 3,13 ori. În cursul anului trecut au intrat în funcțiune numeroase noi instalații pentru fabricarea și condiționarea medicamentelor, printre care se numără și o fabrică de antibiotice. Printre fabricile ce vor intra în funcțiune în cursul celui de-al doilea plan cincinal, se citează o nouă fabrică de sulfamide și încă una de antibiotice. În uzinele de stat ale R. P. Chineze se produc acum peste 150 de medicamente de sinteză, printre care menționăm: sulfatiazolul, sulfamida albă, novalginul, piramidonul, cloromicetina, novarsenolul, anestezici, clorpromozina, metionina, cofeina, produse antiseptice etc.

În paralel cu construirea de uzine noi pentru fabricarea de medicamente curente, pentru care Uniunea Sovietică a dat un ajutor tehnic substanțial, dezvoltarea în perspectivă a acestei ramuri industriale a impus organizarea unor puternice centre de cercetări științifice care să asigure în viitor tehnologia de fabricație pentru noile produse. Aceste centre de cercetări funcționează atît în cadrul institutelor academice, cît și în cadrul institutelor departamentale și al catedrelor universitare.

În Republica Cehoslovacă industria de medicamente a mers în anii de după război în paralel cu cea a industriei de sinteză organică căreia îi aparține, ajungînd în anul 1957 să dețină 13 mari întreprinderi cu care să asigure o foarte largă gamă de produse medicamentoase, care au dus la peste 600 de preparate galenice. Dintre acestea menționăm: sulfamidele (sulfoguanidina, sulfatiazol etc.), antibiotice (penicilină, streptomicină, aureomicină, cloromicetină), hormoni steroizi (metiltestosteron, etiniltestosteron, progesteron, dezoxicorticosterina, metilandrostendiolul, oestradiolul etc.), alcaloizii din secară cornută (dihidroergotoxina, dihidroergotamina, ergotamina, ergometina, metilergometina etc.), aspirina, piramidonul, antipirina, PAS, antabuz, alcaloizi din capete de mac, vitamine etc.

În afara satisfacerii consumului intern, industria chimico-farmaceutică cehoslovacă a reușit să exporte numeroase medicamente ce constituiau un obiect de import cu cîțiva ani în urmă; astfel, în Brazilia și Argentina se exportă sulfamide, în Danemarca codeină și morfină, în Anglia alcaloizi din secară cornută și în India antibiotice.

Ritmul spectaculos de dezvoltare a industriei chimico-farmaceutice din R. Cehoslovacă se datorește accentului deosebit ce s-a acordat cercetărilor în acest domeniu. În anul 1957, R. Cehoslovacă dispunea în acest scop de patru institute de cercetări, în afara Institutului de control al medicamentelor, care are o activitate separată de control:

— un institut de cercetări chimico-farmaceutice și de biochimie cu 600 de salariați;

— un institut de antibiotice cu 150 de salariați;

— un institut de imunologie cu 200 de salariați;

— un institut pentru plante medicinale cu 150 de salariați.

Numărul mare de forțe de cercetare disponibile pentru industria de medicamente a permis, pe de o parte, reproducerea și trecerea în scurt timp în producție a noilor medicamente de mare eficacitate descoperite în ultimul timp în întreaga lume, în paralel cu studierea și găsirea de noi produse originale, cu eficacitate terapeutică. Între acestea menționăm pelentanul (anticoagulant), dermazulena (pentru dermatoze), tripsina cristalizată etc.

În R.P. Ungară, industria de medicamente cunoaște de asemenea un ritm de dezvoltare foarte viu, care a permis în ultimii ani un important disponibil de medicamente pentru export. În afara numeroaselor produse de sinteză, produsele de extracție vegetală ocupă un loc important în industria chimico-farmaceutică din R.P.U., aceasta deținînd din anul 1952 primul loc în lume în exportul de opium, obținut din capete de mac a căror cultură a fost extinsă. Producția de medicamente a R. P. Ungare a crescut cu peste 20 % în anul 1958 în comparație cu anul 1957, unele sortimente marcînd indici de creștere mult mai mari; astfel, în această perioadă producția de vitamină B_{12} a crescut de peste două ori, iar cea de penicilină cu peste 50%. În anul acesta sînt în curs de modernizare cinci uzine farmaceutice și în curs de construcție alte două uzine, din care una va fi terminată în cursul anului viitor. Ritmul accelerat cu care intră în producție noile medicamente în industria chimico-farmaceutică maghiară îi aduce acesteia mari beneficii, atît prin desfacerea noilor medicamente pe piața internă, cît și prin exportul lor.

În Republica Populară Polonă, industria de medicamente este, de asemenea, o realizare a regimului de democrație populară. Organizată în anii de imediat după cel de-al doilea război mondial, industria chimico-farmaceutică s-a dezvoltat în paralel cu industria chimică organică, care îi livrează numeroase materii prime și produse intermediare și a reușit, pentru un mare număr de produse, nu numai să asigure consumul intern, ci să și creeze un disponibil pentru export. Exportul de medicamente al R. P. Polone a crescut de la 0,5 % din volumul producției în 1951, la 12% din volumul producției în cursul anului 1958. În anul trecut s-au exportat numeroase medicamente a căror calitate este corespunzătoare condițiilor prevăzute de farmacopeea internațională în: Europa, Asia, Africa și America de Sud; dintre acestea menționăm: aspirina, salicilatul de sodiu, salicilatul de metil, piramidon, sulfatiazol, sulfametazina, sulfamilamida, anestezina, novocaina, acetilfenetidina, gluconat de calciu, bromură de calciu, fosfat de codeină, ACTH, dextran, stilbestirol, fenadolina, antabuz etc.

În momentul de față, industria de medicamente poloneză produce peste 600 de preparate, numărul acestora urmînd să crească continuu în anii ce urmează datorită activității de cercetare intense ce se depune în acest domeniu; numai în problema antibioticelor, numărul persoanelor angrenate în cercetare este de 250 — 270.

În Anglia, industria de medicamente ocupă împreună cu cea a reactivilor de care este de fapt strîns legată în toate țările, datorită cerințelor de puritate comune, locul al doilea printre ramurile industriei chimice, din punctul de vedere al forțelor de muncă, înaintea industriei petrochimice și înaintea celei de lacuri și vopsele. În anul 1957, numărul total de salariați în industria de medicamente a atins 63 700, din care circa 45% bărbați și 55 % femei. 25% din valoarea producției este destinată exportului, aducînd beneficii mari economiei britanice. În cursul anului trecut însă, un important beneficiar al medicamentelor britanice — India — a limitat importul de medicamente din Anglia atît prin construirea și punerea în funcțiune a unor fabrici proprii de medicamente de sinteză și de antibiotice, cît și prin importul de medicamente în cadrul unor noi acorduri de colaborare economică cu țările lagărului socialist. Producția de medicamente britanică reprezintă aproximativ 10 % din producția mondială și este asigurată de 286 de întreprinderi, dintre care 9 cu peste 400 de salariați (fiecare asigură circa 33% din producție), 10 cu 300 — 400 de salariați asigură 50% din producție; restul de 17 % fiind asigurată de 176 mici întreprinderi. Beneficiile mari pe care le asigură industria de medicamente britanică se datoresc sumelor mari ce sînt afectate cercetărilor în fiecare an. Industria de medicamente britanică, ca o ramură a industriei chimice organice, este concentrată în cadrul marilor trus-

turi chimice organice, care, în ateliere specializate, produc medicamente folosind în mare măsură materii prime și produse intermediare fabricate în cadrul aceloraşi concerne. Astfel, firma I C I, în ale cărei fabrici se produc circa 12 000 produse intermediare și finite, produce și medicamente. Din valoarea vînzărilor întregii producții a firmei, 3,1% se cheltuiesc anual pentru cercetări, iar din această sumă, pentru cercetări în domeniul medicamentelor se cheltuiește circa 12%. Celelalte firme mari cheltuiesc sume corespunzător asemănătoare în acelaşi scop.

În Franța, deşi industria de medicamente are o veche tradiție, în ultimii ani ea apare într-un declin în sensul că nu s-au lansat medicamente proprii noi de mare eficacitate, laboratoarele franceze prelucrînd în mare măsură brevetele din alte țări. Aceasta se datorește faptului că 99% din laboratoarele franceze nu fac cercetări. Din cele aproximativ 1 800 de laboratoare care fabrică produse farmaceutice, circa 1 100 sînt atașate la cîte o farmacie, iar din cele 700 de firme care au mai rămas, numai trei sau patru sînt astfel utilate încît să poată efectua o cercetare completă; alte 50 de firme lucrează sporadic și limitat pe linia cercetărilor, iar restul nu dispun nici de utilajul și nici de tehnicienii necesari pentru a controla ele însele calitatea produselor pe care le fac, fără a mai putea fi vorba de vreo cercetare.

Acest lucru, pe de o parte, și tendința de a scoate mereu alte forme galenice noi pentru a putea face față concurenței dintre laboratoare, pe de altă parte, a dus la faptul că în farmaciile franceze s-a ajuns la un număr de 19 000 de specialități care reprezintă, de fapt, un număr de 1 000 — 2 000 de medicamente sub ambalaje și denumiri diferite și care nu fac, de fapt, altceva, decît să creeze confuzii printre medici, numărul exagerat de specialități, necontrolat calitativ ducînd la numeroase cazuri de intoxicații, precum și la accidente mai grave.

În R. F. Germană, industria de medicamente este concentrată în cadrul sau în jurul marilor uzine cocsochimice. Totalul salariaților din industria de medicamente este de aproximativ 45 000 oameni repartizați în 12 uzine mari cu 600 — — 4 000 de salariați, circa 80 de uzine cu 150 pînă la 600 de salariați și un mare număr de mici ateliere cu sub 150 de salariați. Poziția pe care a ocupat-o Germania de înaintea celui de-al doilea război mondial în exportul de medicamente a fost pierdută în timpul și după război, mare parte din fostele țări importatoare devenind astăzi exportatoare. Pentru cercetări, se cheltuiesc anual în medie 9 — 10% din valoarea vînzărilor.

În Italia, industria de medicamente concentrată în jurul marilor orașe s-a reorganizat în ultimii ani, limitîndu-se la acele produse pentru care producția devine rentabilă și importînd pe cele a căror rentabilitate în fabricația indigenă nu este asigurată. Acesta este, de pildă, cazul unor antibiotice ca teramicina, al cărui consum prea limitat determină importul ei. Numărul salariaților din industria italiană de medicamente este de circa 50 000, iar valoarea exportului reprezintă circa 10% din valoarea producției de medicamente. Din producția de sulfamide, circa 2/3 sînt disponibile pentru export; din cea de penicilină circa o jumătate, iar din cea de streptomicină aproximativ 2/3.

Cercetările în problema medicamentului sînt organizate în laboratoare special amenajate pe lîngă fabricile mari, singurele capabile să suporte cheltuielile corespunzătoare, care duc însă la beneficii proporționale.

Industria de medicamente, ca ramură a industriei chimice, deține o serie de particularități, atît din punct de vedere al producției, cît și al cercetării, particularități ce condiționează în ultimă analiză însesi posibilitățile de realizare a obiectivului ei principal — acela de a contribui la asigurarea sănătății omului. O primă particularitate a industriei de medicamente o constituie puritatea produsului. Un produs chimic pur prin metodele chimice sau fizico-chimice cele mai moderne nu este întotdeauna apt pentru a fi medicament, unele impurități, decelabile abia prin metode biologice, putînd duce la efecte secundare nedorite în administrare.

O a doua particularitate în problema medicamentului o constituie stabilirea metodelor de analiză și control pentru care de multe ori cantitățile date pentru analiză sînt de ordinul miligramelor sau chiar sub un miligram.

O a treia particularitate o constituie condiționarea substanței active sub o formă de administrare corespunzătoare pentru ca aceasta să poată fi tolerată și asimilată bine de organism în paralel cu asigurarea unei stabilități în timp a acestei forme galenice în condiții uzuale de depozitare.

O a patra particularitate o constituie faptul că o substanță oarecare cunoscută poate deveni mîine medicament dacă se descoperă proprietăți terapeutice, în timp ce, un medicament cunoscut astăzi poate deveni substanță mîine dacă altă substanță devine un medicament mai eficace și îl înlocuiește pe cel existent.

De aceea, cercetarea în problema medicamentului este deosebit de complexă și antrenează în acest specific specialiști dintr-un număr mai mare de domenii decît în oricare ramură de activitate. Printr-un studiu privind profitul cercetărilor la zece din marile firme producătoare de medicamente din străinătate, s-a constatat că în afară de chimiști, ingineri chimiști, fizicieni, biologi, bacteriologi și farmaciști sînt utilizați un mare număr de medici chirurgi, microbiologi, veterinari etc., care toți contribuie prin aportul lor la elaborarea unui medicament. Dacă este vorba de o substanță nouă ale cărei proprietăți terapeutice au fost deja dovedite și publicate, literatura abundă de date clinice fără însă să se dea vreo indicație asupra modului de obținere sau, dacă aceasta este indicată, ea este apărată de brevete așa încît așa-numita reproducere a substanței care apare ca cea mai simplă cercetare constă de fapt în elaborarea unei metode proprii pentru realizarea ei. Şi cum toate produsele noi au molecule din ce în ce mai complexe, cele cu molecule simple fiind în general cercetate din punct de vedere terapeutic cu cîteva decenii în urmă, problema obținerii, a purificării, a izolării izomerului activ de ceilalți inactivi sau toxici, precum și stabilirea condițiilor industriale pentru obținerea unor asemenea substanțe, sensibile în general, la căldură, lumină, variații de *p*H etc. impun tehnici și aparaturi deosebite de cea a sintezei organice obișnuite.

Dar cazul general în cercetarea în problema medicamentului îl constituie obținerea de substanțe noi cu proprietăți terapeutice necunoscute pînă atunci și care să completeze sau să înlocuiască pe cele existente, la o anumită dată. Numărul de substanțe noi cu proprietăți terapeutice ce apar anual în lume este de circa 500, dintre acestea menținîndu-se după circa cinci ani abia 5 — 10%. „Viața scurtă" pe care o au în general medicamentele se datorește în primul rînd faptului că timpul menționat poate confirma sau infirma utilitatea lui terapeutică în comparație cu alte produse existente sau nou descoperite în același timp, iar în al doilea rînd faptului că pentru o serie mare de produse (antibioticele, sulfamidele etc.) se creează specii de microorganisme rezistente pentru care trebuie cercetate și stabilite alte noi produse eficace.

În domeniul produselor de sinteză, descoperirile de noi substanțe cu activitate terapeutică nu se mai fac la voia întîmplării ca acum cîteva decenii, deşi nu există nici astăzi o legătură bine stabilită între structură și activitate. De aceea, în cele mai multe cazuri se caută în cadrul unei anumite clase de compuși din care s-a stabilit că unul are o oarecare activitate terapeutică, să se sintetizeze un număr cît mai mare de derivați care, după ce au fost izolați și purificați, sînt supuși unor experimentări farmacodinamice, unde se cercetează, pe animale, activitatea, toleranța, toxicitatea, efectele secundare în timp etc., lucrări extrem de laborioase care necesită mii de animale pentru experiență. Este extrem de elocventă în acest sens afirmația făcută recent de directorul unei mari firme de medicamente din străinătate, că dacă din o mie de substanțe cercetate, una sau două pot deveni medicamente, întreaga activitate depusă în jurul acestor produse trebuie considerată ca extrem de rentabilă. Această activitate complexă este și motivul pentru care unele medicamente noi sînt întîlnite în literatură în faza de experimentare clinică sub o inițială urmată de un număr, de exemplu R 875, acesta indicînd de fapt al cîtelea produs din seria respectivă de substanțe noi a dat rezultatele urmărite, înainte de a căpăta un nume comercial.

Ritmul de introducere a medicamentelor noi este atît de accelerat în unele ţări, încît la multe firme 80% din valoarea vînzărilor reprezintă produse care au mai puţin de şase luni de fabricaţie şi 60% pentru produse care au mai puţin de trei luni de fabricaţie. Este foarte adevărat că acest ritm este condiţionat în mare măsură de sumele ce se cheltuiesc cu prezentarea noilor produse, dar cu toate acestea, produsele noi sînt totuşi mai solicitate decît cele cunoscute.

Tendinţa de a se găsi medicamente noi cu o acţiune cît mai specifică şi cu o eficacitate terapeutică mai mare decît cea a produselor cunoscute pînă la data respectivă fac ca lansarea în producţie a noilor medicamente de sinteză să se desfăşoare cît mai repede şi în cantităţi iniţial mici, experimentarea clinică determinînd în timp o creştere sau o renunţare a fabricaţiei lor. Din aceste motive, în afara unor produse cunoscute, cum au fost de pildă vitaminele, aspirina, piramidonul şi încă cîteva, relativ puţine la număr, pentru care consumul unei ţări este de ordinul zecilor sau sutelor de tone, obţinerea lor necesitînd linii tehnologice distincte în ateliere construite special în acest scop, pentru majoritatea medicamentelor noi, toate firmele mari de medicamente au recurs la amenajarea de staţii pilot universale, dotate cu aparatură de sticlă sau de oţel emailat, de capacităţi mici (de la 20 la 200 l) cu ajutorul cărora să se poată, prin minimum de amenajări, realiza cantităţile de medicamente noi necesare lansării. Aceste staţii permit o mare mobiltate tehnologică, sînt foarte economice şi scurtează practic cu cel puţin un an de zile perioada necesară lansării.

În afara căilor de sinteză propriu-zisă, la obţinerea medicamentelor se mai folosesc şi procesele de biosinteză, precum şi cele de principii active din plante sau din organe de animale.

În ceea ce priveşte biosinteza, deşi aceasta a pierdut pe plan mondial mult teren în ce priveşte tonajul producţiei, alcoolul etilic, acetona, alcoolul butilic, acidul acetic şi alte produse cu molecule simple, fiind obţinute astăzi în condiţii mult mai avantajoase prin procese petrochimice, acest procedeu a început să capete în ultimul timp o importanţă deosebită în obţinerea sau transformarea unor produse cu molecule complexe, pentru care mijloacele chimice obişnuite sînt fie prea dure, distrugînd molecula, fie neeconomice.

În afara antibioticelor care fără a fi supraapreciate au salvat în puţini ani milioane de vieţi, procesele de biosinteză încep să fie larg utilizate în ultimul timp pentru oxidări reduceri, etc. în fazele intermediare pentru obţinerea unor hormoni şi vitamine, precum şi, pentru prepararea unor produse enzimatice de o deosebită valoare terapeutică.

În domeniul antibioticelor, activitatea se duce pe căi diferite în vederea realizării următoarelor obiective :

— pentru antibioticele existente în fabricaţie, selecţionarea continuă de tulpini cu o productivitate cît mai mare în vederea reducerii continue a preţului de cost ; în acest sens s-au izolat şi folosit industrial tulpini cu o activitate de 4 000 — 4 500 U/ml pentru penicilină, 5 000 — 6 000 U/ml pentru streptomicină şi 4000 — 5 000 U/ml pentru tetracicline ;

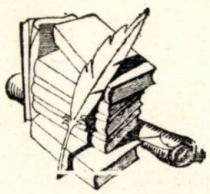
— în paralel, se izolează din sol şi se cercetează zeci de mii de specii de microorganisme pentru a se descoperi noi antibiotice care să fie active faţă de germenii ce au devenit între timp rezistenţi la antibioticele existente sau pentru care nu s-au găsit pînă acum antibiotice corespunzătoare ; şi din acest punct de vedere trebuie să spunem că pînă în momentul de faţă cu ajutorul antibioticelor existente este acoperit parţial numai spectrul bacterian şi — în ultimul timp — cu totul parţial cel al fungilor, rămînînd complet deschisă problema antibioticelor antivirotice, pentru care produsele descoperite pînă acum au o activitate terapeutică foarte redusă şi o mare toxicitate. Şi ca să căpătăm o imagine cît de aproximativă privind proporţiile cercetărilor numai într-un singur domeniu al cercetării în antibiotice, şi anume în cel al combaterii cancerului, menţionăm că numai într-o singură ţară s-au cercetat în zece ani peste 30 000 de antibiotice noi în acest scop, fără ca să se obţină, pe animale, vre-un rezultat pozitiv.

Folosirea îndelungată de antibiotice antibacteriene (penicilină, streptomicină, aureomicină, cloromicetină, eritromicină etc.) asupra acelorași indivizi duce la distrugerea florii microbiene normale a intestinului acestora, floră care împiedică în mod natural apariţia unei flore fungice, aşa încît în asemenea cazuri, prin încercarea de a vindeca un bolnav de o maladie provocată de bacterii, o dată cu distrugerea acestora se instalează o infecţie provocată de ciuperci, pentru care pînă în momentul de faţă există un număr limitat de antibiotice, printre care micostatinul are activitatea cea mai mare şi toxicitatea cea mai redusă. În acest domeniu al antibioticelor antifungice, cercetările şi fabricaţia în paralel se vor extinde rapid în următorii cîţiva ani, întrucît aceste produse apar ca o completare necesară terapiei cu antibiotice antimicrobiene.

În domeniul extracţiei principiilor active din plante care au constituit cele mai vechi leacuri pentru omenire în toate ţările, se duce o activitate intensă pentru a se descoperi în fauna proprie substanţe active de tipul alcaloizilor, glucozidelor etc. Odată obţinute, aceste substanţe sînt supuse aceluiaşi mecanism complex de experimentare, după care cele care au o activitate terapeutică sînt supuse, în paralel cu folosirea lor ca atare, unor cercetări suplimentare fie pentru a le obţine prin sinteză în condiţii mai economice, fie pentru a obţine pe aceeaşi cale noi derivaţi cu activitate mai specifică, mai puţin toxică sau cu efecte secundare mai reduse.

În ceea ce priveşte produsele opoterapice al căror istoric a cunoscut în ultimii ani, de asemenea, etape spectaculoase, se manifestă tot mai vădit tendinţa izolării şi utilizării de produse cît mai pure, care să înlocuiască vechile extracte totale şi care să aibă o activitate cît mai specifică. Ca şi în cazul extractelor de plante, aceste produse, odată izolate, se încearcă derivaţi şi mai activi, obţinuţi prin sinteză parţială sau totală, cazul testosteronei şi al cortizonului fiind elocvent în această privinţă.

Pe ansamblu, industria de medicamente pe plan mondial marchează o dezvoltare continuă, care necesită o activitate de cercetare susţinută şi care îşi vede roadele prin succesele obţinute în ultimii ani în vindecarea sau ameliorarea unor maladii considerate incurabile pînă atunci. Ea se dezvoltă proporţional cu industria de sinteză organică a cărei ramură este şi care îi asigură, pentru cele mai multe produse, materiile prime necesare. Ritmul de creştere în domeniul medicamentelor, mai accelerat şi mai costisitor decît în orice alt domeniu al industriei chimice, este recompensat de utilitatea socială şi de rentabiliatea economică a acestei industrii.



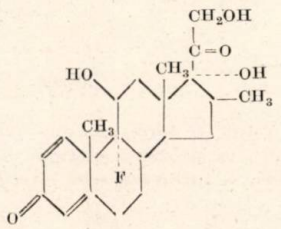
In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Biochimie și medicamente

UN NOU COMPUS STEROID ANTIARTRITIC Hexadecadrol, 16-α-metil-9-α-fluor-prednisolona este cel mai activ compus steroid antiartritic cunoscut pînă în prezent, care este de 30 de ori mai eficace decît hidrocortizona, fără a avea efectele secundare ale acesteia, cum sînt retenție de apă și de săruri și pierderi de potasiu.

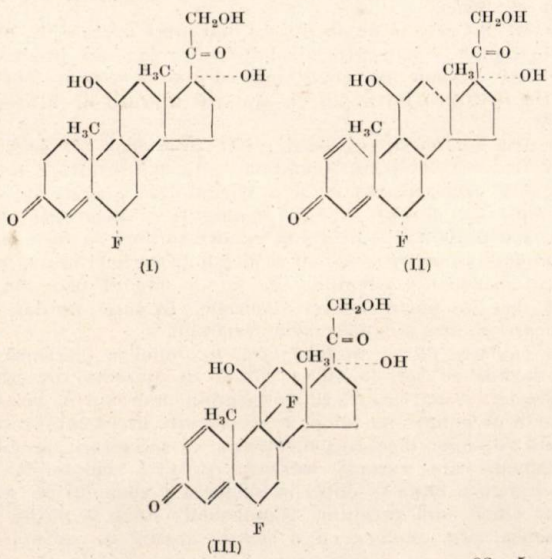
Structura chimică a hexadecadiolului este următoarea:



02—5—001

NOI COMPUȘI STEROIZI Au fost sintetizați noi compuși steroizi, fluorurați, în poziție 6-α, necunoscuți pînă în prezent. 6-α-fluorhidrocortizona (I) are o activitate glucocorticoidă de 12 ori mai mare decît hidrocortizona.

6-α-fluor-prednisolona (II) are o activitate glucocorticoidă de 80 de ori mai mare decît hidrocortizona, iar 6-α-9-α-difluor-prednisolona (III) are un efect de 400 de ori mai puternic decît hidrocortizona. Sinteza acestor produse a fost realizată în mai multe faze:



(I) (II) (III)

02—5—002

UN NOU COMPUS ANTICANCEROS Acidul *N*-bis-(2-cloretil)-glutamic are un efect selectiv și puternic asupra cancerului la animale. O singură doză din acest compus a împiedicat complet creșterea, timp de 10 zile, a tumorilor la șoareci.

Se cercetează actualmente sinteza unei serii de aminoacizi similari. Sinteza cea mai simplă se realizează prin hidroxi-etilarea acidului glutamic, sau a lizinei cu oxid de etilenă, clorurarea compusului rezultat cu clorură de tionil și hidroliză acidă.

02—5—003

UN NOU MEDICAMENT ANTIHELMINTIC A fost sintetizat un nou medicament antihelmintic, care este activ contra unei game întregi de paraziți intestinali. Din punct de vedere chimic, acest medicament este iodura de 3,3-dietiltia-dicarbocianină și este denumită delvex.

02—5—004

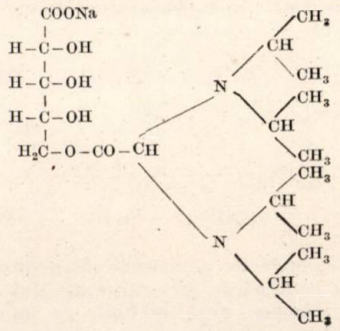
UN NOU MEDICAMENT ANTICANCEROS U-8344 este denumirea unui nou medicament promițător în tratamentul cancerului. El posedă o activitate marcată în formele de cancer ce se dezvoltă cu repeziciune și posedă o toxicitate redusă.

Din punct de vedere chimic este 5-bis (2'-cloretil) aminouracil. Aceasta se prepară prin bis-hidroxilarea 5-aminouracilului cu oxid de etilenă, cu un randament de 67 %. Clorurarea 5-bis (2'-hidroxietil)-aminouracilului se efectuează mult mai greu, cu clorură de tionil singură sau în benzen, la reflux. Utilizarea altor solvenți ca eterul dimetilic al dietilenglicolului, sau dimetilformamidei, au dus în anumite condiții de reacție la obținerea lui U-8344 cu un randament de 57,2 %.

02—5—005

ACIDUL PANGAMIC SAU VITAMINA B_{15} La grupul vitaminelor hidrosolubile B s-a adăugat un nou principiu, acidul pangamic, descoperit de Krebs în sîmburele de caise, în cuticula orezului, izolat în stare cristalină din sîngele și ficatul de bou și de cal.

Din punct de vedere chimic, este un derivat aminat al acidului glicuronic, structura sa prezentînd originalitatea existenței a opt grupări metil:

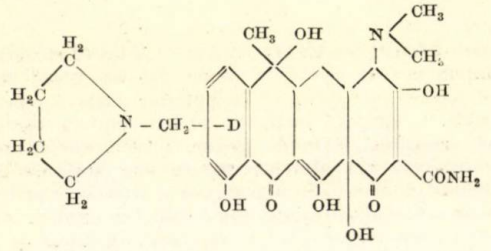


Acestor grupări metil, datorează acidul pangamic proprietățile sale biologice pe care și le exercită în procesele de transmetilare. Are acțiune antitoxică, accelerînd oxidarea

unor substanţe ca alcoolul; are proprietăţi lipotrope, ceea ce îl face utilizabil în hepatitele cronice şi cirozele etilice; în sfîrşit, poate fi utilizat şi în sclerozele şi insuficienţele cardiace.

02—5—006

ANTIBIOTIC PENTRU ADMINISTRARE INTRAVENOASĂ Reverin este denumirea dată unui nou antibiotic din seria tetraciclinei. Din punct de vedere chimic, el este pirolidinometil-tetraciclină, caracterizat prin aceea că la ciclul D fenolic al tetraciclinei este sudată o grupare bazică metil pirolidino:



Compusul este foarte solubil în apă, soluţiile fiind neutre sau foarte slab acide. Are acelaşi spectru ca şi tetraciclina, însă nu se elimină decît în cantitate foarte mică, prin intestine, aşa încît flora microbiană normală nu are de suferit.

02—5—007

POLIURETAN LICHID ÎN TRATAMENTUL FRACTURILOR „Ostamer" este denumirea comercială a unui poliuretan lichid, folosit în tratamentul fracturilor.

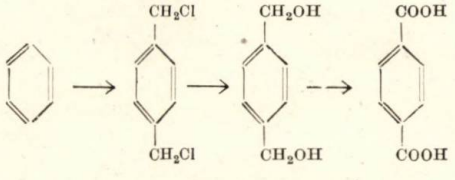
Acesta, introdus în formă lichidă la locul fracturilor osoase, are efectul remarcabil de a suda părţile fracturate integrîndu-se în masa osoasă. Apoi poliuretanul se resoarbe (dizolvă) încetul cu încetul, în timp ce părţile fracturate se sudează între ele.

02—5—008

Macromolecule

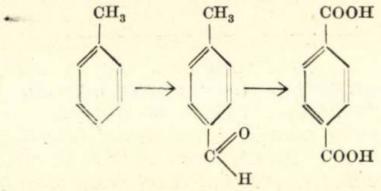
METODE DE SINTEZĂ ALE DIMETILTEREFTALATULUI Terilenul, care este un polietilen-tereftalat, se sintetizează din dimetiltereftalat şi etilenglicol. Pe cînd sinteza etilenglicolului nu mai prezintă nici o problemă din punct de vedere tehnic şi economic, pentru sinteza dimetiltereftalatului există mai multe metode, a căror rentabilitate depinde de mai mulţi factori chimici şi economici. Se trec în revistă metodele de sinteză cunoscute pînă în prezent.

La folosirea benzenului ca materie primă se obţine din acesta, prin acţiunea formaldehidei şi a acidului clorhidric, în prezenţa clorurii de zinc, clorură de *p*-xilen, care — prin saponificare cu hidroxid de sodiu — se transformă în *p*-xililendiol. Prin oxidarea *p*-xililendiolului cu acid azotic şi apoi cu hipoclorit de sodiu, se obţine acid tereftalic, cu un randament de 50%:



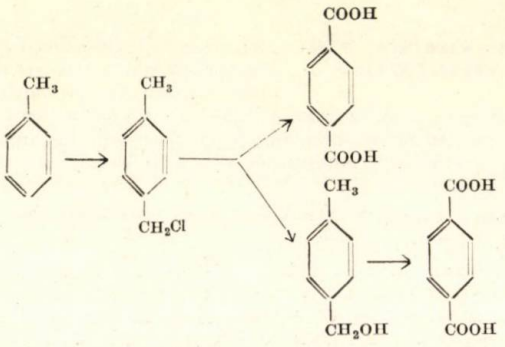
Prin oxidarea directă a clorurii de *p*-xilen cu ajutorul acidului azotic concentrat, în soluţie de acid acetic glacial, se obţine, de asemenea, acid tereftalic, cu un randament de 67 %.

Acidul tereftalic, respectiv esterul dimetilic al acestuia, se poate obţine şi din toluen. Aldehida *p*-toluică se formează din toluen cu oxid de carbon, în prezenţa clorurii de aluminiu sub presiune, cu un randament de 82 %. Aceasta se transformă în acid tereftalic, prin oxidare sub presiune, cu acid azotic diluat:

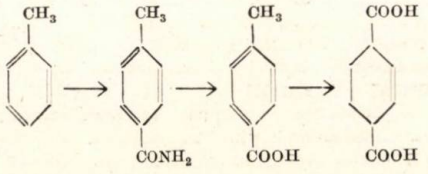


Se obţin randamente de 84%.

Prin clormetilarea toluenului cu formaldehidă şi acid clorhidric sau cu eter diclor-dimetilic, se formează cantităţi egale de clorură de *o* şi *p*-xilil. Prin oxidarea acestui din urmă compus, sau prin saponificarea şi prin oxidarea alcoolului *p*-metil-benzilic format, se obţine acidul tereftalic:



Amida acidului toluic se formează din toluen, cu ajutorul clorurii de carbamil, în prezenţa clorurii de aluminiu. Prin saponificarea amidei, se formează acid tereftalic:



Metodele de sinteză ale acidului tereftalic, care folosesc ca materie primă toluen, au un consum mare de clorură de aluminiu şi clor, ceea ce constituie un dezavantaj.

Mai rentabile sînt procedeele de fabricaţie care pornesc direct de la *p*-xilen, obţinut ca atare, sau prin izomerizarea *o*- şi *m*-xilenei.

Astăzi, xilenele se obţin, în cea mai mare parte şi în mod foarte rentabil, prin procedeul hidroforming din produsele petroliere. Trebuie însă menţionat că *p*-xilen se poate obţine şi prin ciclizarea butilenei cu ajutorul hidrurii de litiu-aluminiu.

Pentru separarea *p*-xilenului din amestecuri de izomeri de xilen, există mai multe metode, care dau rezultate satisfăcătoare. Izomerizarea *o*- şi *m*-xilenului în *p*-xilen are loc la temperaturi de 700 — 770°C, în absenţa catalizatorilor, sau între 350 şi 700°C, în prezenţa catalizatorilor. Se formează, ca produse secundare, toluen şi alte hidrocarburi aromatice.

Prin oxidarea *p*-xilenului, fie într-o singură fază, fie în două faze, se obţine acidul tereftalic. În mod similar, se formează şi din *p*-cumen acid tereftalic.

La oxidarea într-o singură fază, *p*-xilenul se oxidează în fază lichidă cu aer, la 160 — 170°C, în prezenţa diverşilor catalizatori şi activatori, ca de exemplu. hidroxid de cobalt, tetraetil de plumb, naftenat de cobalt etc., drept catalizatori şi oxid *p*-toluilic, dicetone, dicloretan, ca activatori. Se obţin randamente care variază între 10 şi 44% acid tereftalic. Rezultate mai bune se obţin la oxidarea *p*-xilenului cu acid azotic diluat, sub presiune. Randamente bune se obţin, de asemenea, prin oxidare cu o soluţie apoasă de sulfură de amoniu.

La metodele de oxidare în două faze, se formează întîi acid tolulic, care se oxidează mai departe în acid tereftalic. Şi aici se poate oxida cu ajutorul aerului, în fază lichidă sau emulsionată, cu sau fără presiune, la temperaturi care variază între 100 şi 250°C, în prezenţa diverşilor catalizatori, ca de exemplu bicromat de sodiu, naftenat de cobalt, linoleat de cobalt, oxid de argint sau de plumb, acetat de mangan, cobalt sau plumb etc. şi a promotorilor, cum sînt acidul toluic sau aldehida toluică.

Prin oxidarea *p*-xilenului cu acid azotic 35 — 70%, la 100°C, se obţine — mai ales — acid *p*-toluic cu cantităţi mici de acid tereftalic.

Pentru oxidarea acidului *p*-toluic, există, de asemenea, numeroase metode. Rezultate bune se obţin prin oxidare cu aer, la 180 — 220°C şi 70 at, în prezenţa acetatului de plumb şi a aldehideior şi cetonelor alifatice. Randamente de 77% se obţin prin oxidarea soluţiilor apoase de *p*-toluilat de potasiu, în prezenţa oxidului de fier, sau de aluminiu, la 260 — 275°C şi 50 at. Randamente de 90% au fost obţinute la oxidare cu acid azotic diluat, la 150 — 250°C.

Prin trecerea unui amestec de *p*-xilen, amoniac şi aer peste un contact de vanadiu încălzit la 400 — 450°C, se formează — cu un randament de 65 — 70% — dinitrilul acidului tereftalic care prin saponificare cu acid fosforic sau cu o soluţie alcalină de apă oxigenată într-un amestec de apă şi acetonă, se transformă în acid tereftalic.

Acidul tereftalic poate fi obţinut prin izomerizarea acizilor orto şi izoftalic, prin încălzirea sărurilor de potasiu respective la 400°C, sub o presiune de 50 — 80 at de CO_2.

În fine, acidul tereftalic poate fi obţinut, de asemenea, din acetilenă, prin ciclooctatetraenă, prin oxidare cu acid azotic sau cu acid cromic, cu randamente mediocre.

Acidul tereftalic rezultat trebuie să fie purificat de produsele secundare de reacţie. Sînt descrise diverse metode de purificare.

Dimetiltereftalatul se obţine prin esterificare cu metanol saturat cu acid clorhidric gazos, la fierbere, timp de 60 de ore, sau metanol în exces, în prezenţa acidului sulfuric concentrat, timp de 20 de ore. Esterificarea poate fi executată sub presiune, la temperatură ridicată. Dimetiltereftalatul brut trebuie să fie purificat înaintea folosirii la sinteza terilenei. Preţul de cost al terilenei este mai redus decît cel al nylonului sau al perlonului. 02—4—001

RECENZII

NENIŢESCU C. D.: „Tratat elementar de Chimie organică". Ediţia IV-a.

Vol. I, 755 pagini, Ed, Tehnică 1956.

Vol. II, 1 027 pagini, Ed. Tehnică 1958.

Sub titlul modest de „Tratat elementar de chimie organică", acad. prof. C. D. Neniţescu prezintă o lucrare de mare amploare care, datorită nivelului ştiinţific şi al modului de tratare al materialului, cu totul personal, se situează printre cele mai bune tratate de chimie organică din literatura mondială.

Apariţia ediţiei a IV-a a vol. II, ca o continuare a ediţiei a IV-a vol. I apărută în 1956, a fost primită cu mare satisfacţie atît de studenţii facultăţii de chimie şi chimie industrială, cît şi de inginerii chimişti din institutele de cercetări, de învăţămînt sau din întreprinderi, care se ocupă cu probleme de chimie organică teoretică sau practică şi cărora li se adresează această lucrare.

Tratatul se diferenţiază de celelate lucrări de acest gen din literatura mondială prin concepţiile noi ale autorului în ceea ce priveşte tratarea materialului.

Pornind de la ideea că un tratat modern de chimie organică nu poate prezenta numai rezultate, fapte şi formule, ci trebuie să expună şi concepţiile teoretice ale acestei ştiinţe, autorul îmbină teoriile cele mai moderne cu faptele pe care trebuie să le explice, cu partea practică a chimiei, formînd un tot unitar. Cu acest mod de tratare, autorul uşurează pe de o parte înţelegerea părţilor teoretice mai abstracte, pe de altă parte permite asimilarea şi aprofundarea mai uşoară a părţilor experimentale. În interpretarea mecanismelor de reacţie se folosesc numai teoriile bine fundate din punct de vedere experimental. Multe din aceste interpretări constituie contribuţia originală a autorului.

Deoarece cele mai multe din teoriile chimiei organice sînt legate de rezultatele fizicii şi ale chimiei fizice, cu cele două mari ramuri ale ei, termodinamica şi cinetica, în lucrare se păstrează legătura strînsă între aceste discipline şi chimia organică. Se insistă asupra mecanismului reacţiilor organice şi asupra relaţiilor între structură şi însuşirile substanţelor. Se remarcă îndeosebi claritatea expunerii mecanismelor reacţiilor fundamentale ca substituţia aromatică, halogenarea, nitrarea, autooxidarea, polimerizarea. Relaţiile între structură şi însuşirile fizice, ca refracţia luminii, însuşirile magnetice, culoarea etc. sînt amplu discutate. De asemenea, se dă o atenţie deosebită problemelor moderne de stereochimie.

În expunere se observă grija autorului de a îmbina în mod judicios teoria cu practica. Se discută chimismul procedeelor industriale cele mai importante. Chimia metanului, a olefinelor din gazele de cracare a petrolului, a acetilenei sînt tratate în concordanţă cu dezvoltarea modernă a petrochimiei. Exemplificările sînt alese în legătură cu problemele industriale recente. Se pune un accent deosebit pe coloranţii, medicamentele, masele plastice care au efectiv importanţă practică în momentul de faţă.

O atenţie deosebită se dă produşilor naturali: zaharuri, proteine, terpenoide, steroide, alcaloizi.

Ca o consecinţă, se face o legătură cu principalele capitole ale biochimiei, care se ating în subsidiar la discutarea unor compuşi cum sînt hidraţii de carbon, proteinele sau a unor procese biochimice, cum sînt asimilaţia bioxidului de carbon şi reacţiile enzimatice.

Bazat pe concepţia că împărţirea istorică în chimie alifatică şi chimie aromatică nu este justificată de dezvoltarea uriaşă a chimiei moderne, în lucrarea de faţă se adoptă o clasificare a materialului bazată pe funcţiuni. Apare astfel evident că nota caracteristică a unei clase de compuşi o imprimă grupa funcţională şi numai în măsură mult mai mică radicalul hidrocarbonat. Folosirea consecventă a noţiunii de derivat funcţional, ataşată întotdeauna grupelor funcţionale creează un sistem de clasificare logic şi neforţat.

Acest mod de prezentare permite expunerea materialului în mod gradat de la simplu la compus şi evită repetiţiile inerente sistemului de clasificare alifatic-aromatic în care, de exemplu, după ce se tratează probleme complicate din chimia zaharurilor sau a proteinelor, se revine la compuşii aromatici mult mai simpli.

Proprietăţile caracteristice stării aromatice, de exemplu conjugarea, sînt descrise în toată amploarea odată cu tratarea hidrocarburilor aromatice. Prin aceasta, cititorul se familiarizează de la început cu aceste noţiuni fundamentale pe care urmează să le folosească mai tîrziu la clase mai complicate de compuşi.

Acest mod logic de sistematizare a materialului tratat, precum şi îmbinarea armonioasă a capitolelor teoretice cu cele descriptive, conferă tratatului de chimie organică calităţi didactice deosebite.

Materialul cuprins în cele două volume este orînduit în şase părţi, şi anume:

Partea I-a: hidrocarburi, radicali liberi, petrol.

Partea a II-a: funcţiuni simple monovalente (compuşi halogenaţi, hidroxilaţi, compuşi cu S, N şi metale).

Partea a III-a: funcţiuni compuse (bi,' tri, tetravalente) (derivaţi ai carbonilului şi carboxilului alături de un capitol de derivaţi organici ai acidului carbonic şi ai oxidului de carbon).

Partea a IV-a: funcţiuni mixte (două sau mai multe funcţiuni diferite). (Alcooli-halogenaţi, nitro-fenoli, acizi aldehidici şi cetonici, hidroxi-acizi, hidroxi-aldehide şi cetone, amino-acizi, amino-azo-derivaţi, chinone, coloranţi).

Partea a V-a: combinaţii heterociclice cu caracter aromatic.

Partea a VI-a: două clase de produşi naturali:

A. Compuşi cu schelet poliizopentanic (terpenoide, carotinoide, steroide, politerpenoide).

B. Alcaloizi.

Se tratează într-un capitol special (circa 200 de pagini) în partea introductivă (vol. I) bazele teoriei structurii, ale stereochimiei, ale teoriei reacţiilor chimice şi ale relaţiilor între proprietăţi şi structură, pentru a nu tulbura unitatea capitolelor de sistematică.

Descoperirile şi rezultatele fundamentale în diferite capitole ale cărţii sînt însoţite de numele cercetătorilor mai importanţi ai domeniului şi de anul la care au fost începute publicaţiile. În modul acesta, cei ce se interesează de un anumit capitol vor putea găsi literatura originală a subiectului, folosind jurnalele de referate.

Materialul extrem de bogat, variat şi judicios ales, conţinut în cele două volume ale Tratatului „elementar" de chimie organică, de acad. prof. C. D. N e n i ţ e s c u, constituie o sursă de informare în orice problemă teoretică sau practică de chimie organică şi în consecinţă este utilă atît chimiştilor, cît şi celor ce au preocupări în legătură cu acest domeniu.

Tratatul constituie una din cele mai valoroase lucrări ale literaturii noastre de specialitate şi poate sta alături de cele mai bune tratate de chimie organică din literatura universală.

Dr. ing. **Margareta Avram**

NATRADZE A. G., ARONSON I. P., ROSEN I. F. şi REZONAVA I. M.: Protecţia aparaturii chimice împotriva coroziunii în industria chimico-farmaceutică. Medghiz, Moscova, 1958.

În producţia de medicamente, o coroziune neînsemnată a instalaţiei poate influenţa nefavorabil calitatea preparatelor, de aceea lupta împotriva coroziunii are o importanţă foarte mare pentru industria chimico-farmaceutică.

Această carte dă indicaţii asupra principiilor de alegere a materialelor pentru diverse medii agresive şi este împărţită în şapte capitole.

În primul capitol, după o parte teoretică referitoare la structura metalelor şi a aliajelor, se descriu aliajele şi metalele utilizate pentru construcţia aparaturii chimice anticorosive, ca oţelurile nespeciale, fonta, oţelurile antiacide, oţelurile speciale, cupru şi aliaje, plumb, aluminiu, argint şi titan.

În capitolul următor sînt trecute în revistă principalele materiale nemetalice; se indică cum se face pregătirea suprafeţelor ce vor trebui protejate, apoi sînt discutate căptuşelile antiacide, emailurile, sticla, răşinile fenolformaldehidice, faolitul, textolitul, grafitul, asbovinilul, cauciucul şi ebonitul, poliizobutilena, viniplastul, lemnul, lacurile şi vopselele.

În celelalte cinci capitole sînt împărţite materialele filtrante, în: ţesături, materiale în granule şi plăci poroase. Apoi se discută materialele de etanşare pentru flanşe, ca: azbestul, cartonul, paronitul, cauciucul, fibra, pielea, garnituri metalice etc., precum şi garniturile de etanşare pentru presetupe, şnururile uscate, sau îmbibate, garnituri de sticlă, metalice sau grafitice.

Se dau indicaţii asupra materialelor folosite şi a felului construcţiilor pentru pardoseli din industria chimică.

Se dau indicaţii practice asupra măsurilor de luat şi condiţiilor de tehnica securităţii ce trebuie să fie îndeplinite în executarea învelişurilor de protecţie.

Ultimul capitol cuprinde principiile de bază asupra alegerii materialelor pentru contructia aparaturii supuse diverselor medii agresive arătîndu-se că trebuie avută în vedere compoziţia şi temperatura mediului în diversele stadii ale procesului, influenţa adaosurilor, a impurităţilor, viteza de coroziune admisă, pericolul de impurificare şi colorare a medicamentelor de către produşii de coroziune etc.

O indicaţie preţioasă a cărţii o formează tabelele care arată din ce material sînt construite aparatele folosite în diversele faze de preparare a diferitelor medicamente, precum şi tabelele care recomandă materialele din care să se construiască aparatura chimică în condiţiile tipice pentru industria chimico-farmaceutică.

O amplă bibliografie completează această carte deosebit de utilă pentru tehnicienii chimişti din industria medicamentelor.

O. L.

BRETSCHNEIDER H. Achema — Jahrbuch 1956—1958. Ed. Dechema.

Congresele şi expoziţiile Achema, ce se ţin din trei în trei ani, au intrat în tradiţia manifestaţiilor care interesează atît pe chimişti, cît şi pe constructorii de aparate şi care au reunit la începutul verii 1958, la Frankfurt pe Main, 950 exponenţi în 14 pavilioane, acoperind o suprafaţă de 65 000 m².

Expoziţia Achema a fost vizitată şi de o delegaţie din ţara noastră a Ministerului Petrolului şi Chimiei.

Schimbul de păreri şi informaţii tehnice care a avut loc între exponenţi şi cei aproape 200 000 tehnicieni veniţi din toate ţările lumii să viziteze expoziţia Achema, se va fructifica probabil în noi tipuri de aparate şi noi rezultate ce vor fi prezentate în expoziţia Achema din 1961. De curînd am primit în redacţie anuarul-catalog Achema 1956/1958, o adevărată enciclopedie tehnică în domeniul aparaturii chimice, redactat în patru limbi: germană, engleză, spaniolă şi franceză; acest anuar a servit de documentare participanţilor la conferinţa care a reunit pe producătorii de aparate şi utilaje pentru industria chimică, cu inginerii şi tehnicienii din industria chimică, din institutele de cercetare şi din învăţămîntul superior.

Catalogul Achema, editat în condiţii grafice remarcabile, prezintă în primul capitol aprecierile şi salutul conducătorilor de asociaţii profesionale din diverse ţări adresate Congresului Achema 1958 (prof. K. W i n n a c k e r, prof. A. B a r r e i r o, F. B o u d a r t etc.).

În capitolul următor, coordonatorul lucrării, dr. H. B r e t s c h n e i d e r, expune scopurile şi programul conferinţei şi expoziţiei Achema, dînd la p. 105 şi un grafic al dezvoltării congreselor şi expoziţiilor Achema între anii 1920 şi 1958 cu variaţia numărului de expozanţi, a suprafeţei ocupate de exponate şi a numărului de vizitatori şi congresişti. Apoi se prezintă tematica expoziţiei Achema 1958.

Un articol al prof. K. F i s c h b e c k prezintă scopurile şi evoluţia Federaţiei Europene pentru inginerie chimică, înfiinţată la Paris în 1953, grupînd 26 asociaţii europene şi două asociaţii neeuropene, iar prof. K. K u t z n e r prezintă obiectivele şi evoluţia Federaţiei Europene de coroziune, înfiinţată în 1955 şi care cuprinde în prezent 47 de asociaţii ştiinţifice şi tehnice. Capitolul se încheie cu un articol privind problemele de documentare în legătură cu utilajul chimic.

Al treilea capitol prezintă o scurtă caracterizare a profilului a 66 de institute de cercetări şi de învăţămînt superior din Europa, care au şi preocupări de aparatură chimică. Sînt prezentate astfel 37 de institute germane, opt engleze, cinci austriece, patru olandeze, trei elveţiene, trei suedeze, trei franceze şi cîte un institut din Norvegia, Finlanda şi Belgia. Pentru o parte din aceste institute, vom reveni cu date pe care le credem interesante, fie prin faptul că au profile similare cu ale institutelor noastre de cercetări, fie că indică drumuri noi de atacat în cercetare.

Capitolul IV prezintă realizările tehnice ale industriei de aparate chimice, iar în capitolul următor se indică lista de societăţi şi instituţii care au participat la Congresul Achema şi la alcătuirea catalogului, precizînd pe scurt şi domeniul lor de activitate.

Un indice alfabetic al aparatelor, maşinilor, instalaţiilor, materialelor de construcţie şi auxiliare necesare atît pentru cercetări ştiinţifice, cît şi pentru industria chimică — cu indicarea firmelor producătoare — formează obiectivul capitolului VI (în limba germană). Capitolul VII (în limba engleză), capitolul VIII (în limba franceză) şi capitolul IX (în limba spaniolă) constituie un adevărat dicţionar tehnic în patru limbi pentru cîteva mii de termeni tehnici descriind tipuri de aparate chimice, maşini şi instalaţii, instrumente de măsură şi control, materiale şi produse auxiliare pentru toate domeniile de activitate legate de chimie. Ultimele două capitole dau repertoriul alfabetic al mărcilor depuse cu indicarea întreprinderilor respective şi anunţurile firmelor.

Cele 1 068 pagini ale anuarului Achema constituie o călăuză documentată asupra industriilor producătoare de aparate şi instalaţii chimice din Europa vestică, redactarea lui în patru limbi face lucrarea uşor accesibilă tehnicienilor din industria chimică. Dacă s-ar fi adăugat şi redactarea în limba rusă, ca o limbă de circulaţie largă internaţională, lucrarea şi-ar fi atins şi mai mult scopul.

S. L.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

68. ETILCELULOZA $[C_6H_7O_2 (OC_2H_5)_3] x$.

a) Prin tratarea celulozei cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu, urmată de o alchilare cu clorură de etil.

Celuloza din lemn sau bumbacul spălat în prealabil cu o soluţie diluată de hidroxid de sodiu pentru a solubiliza grăsimile şi cerurile, urmată de o albire cu clor şi de o spălare şi uscare, sînt tratate cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu şi apoi cu clorură de metil, în proporţii ce depind de gradul de eterificare dorit. De obicei, etilceluloza comercială conţine 2,4 -- 2,5 grupe etoxi pe unitatea de glucozid din lanţul macromoleculei de celuloză.

Pentru obţinerea etilcelulozei, eterificarea are loc la circa 200°C; în proces, în afara produsului principal se mai formează eter, alcool etilic, clorură de sodiu şi hidroxid de sodiu.

Produsele volatile, degajate sub formă de vapori sînt trecute printr-un turn de spălare cu acid sulfuric diluat, pentru eliminarea impurităţilor cu punct de fierbere coborît, iar solvenţii sînt condensaţi pentru a recupera clorura de etil nereacţioanată, pentru a fi refolosită, precum şi eterul şi alcoolul etilic pentru a produce clorură de etil. În timpul eliminării din reactor a solvenţilor, etilceluloza precipită din soluţia de hidroxid şi clorură de sodiu. Masa rezultată este separată de soluţia alcoolică în care s-a format şi apoi spălată cu apă pentru eliminarea sărurilor şi măcinată. Soluţia alcalină reziduală rezultată este evaporată pînă la o concentraţie de 50%, cu cristalizarea clorurii de sodiu, şi reutilizarea soluţiei rămase.

Randamentul faţă de celuloza folosită este de 85—90%.

Consumurile specifice pentru obţinerea unei tone de etil-celuloză sînt următoarele:

Celuloză purificată	730 kg;
Hidroxid de sodiu 50%	1 090 kg;
Acid sulfuric	mici cantităţi;
Clorură de etil	860 kg.

Utilizări: aproximativ 70% din întreaga cantitate de etilceluloză fabricată este destinată industriei maselor plastice, iar restul de 30% ca pelicule protectoare.

Marea solubilitate şi compatibilitate a etilcelulozei cu un mare număr de alte substanţe folosite în industria polimerilor (solvenţi, plastifianţi, coloranţi etc.) fac din acest derivat al celulozei un produs foarte solicitat cu toată susceptibilitatea pe care o prezintă la oxidare. Capacitatea minimă economică a unei instalaţii pentru fabricarea etilcelulozei este de circa 1 000 t/an, costul aproximativ al unei asemenea instalaţii fiind de 4 milioane ruble.

69. ETILENOXIDUL $(CH_2)_2O$

a) Din etilenă prin intermediul etilenclorhidrinei: într-o coloană de reacţie căptuşită în interior cu cauciuc sau polietilenă, pentru a o proteja împotriva corozivităţii mediului de reacţie, se face hipoclorurarea etilenei prin dizolvarea acesteia sub presiune, în apă împreună cu clorul. *Randamentul* în etilenclorhidrină este de 90%, formîndu-se paralel dicloretan şi eter diclordietilic. Concentraţia etilenclorhidrinei în soluţie nu trebuie să depăşească 5—7% deoarece peste această limită este favorizată formarea produşilor secundari. Transformarea etilenclorhidrinei în etilenoxid are loc cu ajutorul hidroxizilor alcalini cu randamente ce pot varia de la 15 la 20% pînă la 96—97% în funcţie de condiţiile de introducere a reactanţilor. Pentru obţinerea de randamente mari, se introduce hidroxidul în soluţia de etilenclorhidrină, iar etilenoxidul este scos din mediul alcalin de reacţie pe măsură ce se formează, reactoarele moderne fiind construite în acest scop astfel ca să prezinte o suprafaţă de evaporare mare precum şi dispozitive pentru injectarea de vapori de apă care să antreneze oxidul de etilenă.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pentru o tonă de etilenoxid sînt următoarele:

Etilenă	900 kg;
Clor	2 100 kg;
Oxid de calciu	2 000 kg;
Energie electrică	400 kWh;
Abur	13 t;
Apă	300 kg.

În paralel se mai obţin, pentru o tonă de etilenoxid, următoarele cantităţi de subproduse:

Dicloretan	200 kg;
Eterdiclordietilic	30 kg;
Acetaldehidă	5 kg;
Clorură de calciu	2 500 kg.

Acest procedeu prezintă avantajul folosirii unui gaz cu o concentraţie mică în etilenă, fără să fie necesară vre-o purificare deosebită a acestuia. De asemenea, dacă în loc de etilenă se foloseşte un amestec de etilenă, propilenă, se obţine, în paralel, oxidul de propilenă care în ultimii ani a căpătat o importanţă industrială din ce în ce mai mare. Procedeul necesită o aparatură relativ simplă alcătuită din vase de reacţie şi coloane. Dezavantajele procedeului constau, în principal, din consumul mare de clor şi de var, precum şi din faptul că rezultă mari cantităţi de soluţii diluate de clorură de calciu care conţin mici cantităţi de etilenglicol, soluţii pentru care nu s-au găsit încă utilizări şi a căror eliminare constituie o dificultate. De asemenea, corozivitatea mediilor de reacţie constituie o problemă costisitoare în întreţinerea utilajelor.

b) Prin oxidarea directă necatalitică a etilenei cu oxigen la temperaturi de pînă la 375°C, cînd se formează, pe lîngă etilenoxid, formaldehidă, acid formic, acetaldehidă, precum şi compuşi peroxidici, în afară de bioxid de carbon şi apa, care consumă de fapt cea mai mare parte din cantitatea de etilenă supusă oxidării. Cu toate încercările de a se industrializa această metodă apărută în anul 1931, datorită simplităţii aparente a procedeului, consumurile specifice mari de etilenă au împiedicat fabricarea etilenoxidului pe această cale.

c) Prin oxidarea catalitică a etilenei în prezenţa catalizatorilor de argint; amestecul de etilenă şi aer se trece printr-un reactor de contact, la temperaturi variind între 220 şi 280°C. Gazele de reacţie conţin oxid de etilenă, bioxid de carbon, vapori de apă şi etilenă nereacţionată. Oxidul de etilenă se separă din gazele de reacţie prin absorbţie în apă rece. *Randamentul* în oxid de etilenă este de circa 50—60% la un conţinut de etilenă în gazele de reacţie de 2—8%; 10—20% din etilena introdusă rămîne netransformată, iar circa 30% este redusă la bioxid de carbon şi

apă. Etilena supusă oxidării nu trebuie să conţină impurităţi capabile să otrăvească catalizatorul, cum ar fi compuşii halogenaţi cu arsen, cu sulf etc.; de asemenea, etilena introdusă la oxidare trebuie să fie total lipsită de acetilenă, deoarece aceasta se disociază în elementele componente, depunînd carbon pe suprafaţa catalizatorului. Impurităţile de hidrocarburi nesaturate superioare (propilena, butilenele etc.) sînt de asemenea dăunătoare, deoarece în prezenţa argintului folosit drept catalizator, ele se oxidează selectiv pînă la bioxid de carbon şi apă. Aerul folosit ca agent oxidant trebuie să fie şi el purificat de impurităţile care ar putea otrăvi catalizatorul.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pentru o tonă de etilenoxid sînt următoarele:

Etilenă	1 300 kg (fără recircularea gazelor nereacţionate);
Energie electrică	2 800 kWh;
Abur	8 t;
Apă	700 m³.

Se obţine în paralel circa 100 kg de bioxid de carbon pentru fiecare tonă de etilenoxid.

Pentru oxidarea etilenei la etilenoxid pe pat fix de catalizator de argint este necesar ca viteza de oxidare să se găsească într-un anumit raport faţă de viteza de transfer de căldură de la catalizator la agentul purtător de căldură, fapt care complică foarte mult construcţia reactoarelor şi limitează productivitatea lor pe unitatea de volum.

Evitarea supraîncălzirii catalizatorului se realizează prin oxidarea etilenei în pat fluidizat, catalizatorul de argint fiind aşezat pe un suport împiedică posibilitatea de aglomerare a particulelor de argint.

Avantajele procedeului de oxidare catalitică a etilenei sînt următoarele, în comparaţie cu procedul (*a*):

— nu se foloseşte clorul şi ca atare, energia electrică necesară electrolizei clorurii de sodiu;

— nu rezultă produse secundare greu de separat şi de eliminat.

Aceste avantaje, esenţiale în ultimă analiză în alegerea procedeului celui mai economic, sînt însă puse la grea încercare de următoarele dezavantaje:

— necesitatea folosirii unei etilene concentrate şi liberă de impurităţi;

— purificarea aerului necesar oxidării;

— complexitatea instalaţiei în comparaţie cu metoda indicată cu etilenclorhidrină.

Utilizări. Întreaga producţie de etilenoxid este folosită ca produs intermediar în industria produselor macromoleculare şi la fabricarea etilenglicolului. Deşi procedeul indirect de fabricare a etilenoxidului pe calea etilenclorhidrinei a cîştigat mult teren şi există deja o experienţă bogată care a dus la multe perfecţionări tehnologice, renunţarea la consumul mare de clor face ca procedeul de oxidare catalitică directă să fie cel pe care îl folosesc noile instalaţii ce se construiesc. Acestea sînt în deobşte amplasate în cadrul marilor complexe petrochimice, iar capacitatea de producţie variază în limite largi, în funcţie de întreaga balanţă a etilenei.

70. FENOLUL C_6H_5OH

a) Prin sulfonarea benzenului urmată de o topire alcalină a benzensulfonatului de sodiu. Benzenul este sulfonat cu acid sulfuric concentrat; apa formată în timpul sulfonării diluînd acidul sulfuric, această operaţie se opreşte cînd concentraţia acidului sulfuric a ajuns la 78%. Pentru a remedia acest neajuns se face sulfonarea benzenului în fază de vapori, continuu trecînd în contracurent vapori de benzen peste acid sulfuric concentrat, la temperaturi de aproximativ 150°C. În aceste condiţii benzenul este sulfonat, iar apa rezultată din reacţie sub formă de amestec azeotrop benzen-apă este separată. Produsele sub faza de vapori: benzenul, apa şi vaporii de acid antrenaţi sînt condensaţi, iar benzenul recuperat.

Acidul benzensulfonic rezultat din sulfonare este supus neutralizării cu ajutorul unei soluţii de sulfit de sodiu. Pentru neutralizare, poate fi folosit şi carbonatul de sodiu. În primul caz, bioxidul de sulf degajat este folosit la regenerarea sulfitului de sodiu prin punerea în libertate a fenolului din fenolat. După neutralizare, amestecul de benzensulfonat de sodiu şi de sulfat de sodiu rezultat sînt filtrate la temperatura de fierbere. Sulfatul de sodiu precipitat este astfel eliminat, iar soluţia fierbinte de benzensulfonat de sodiu este introdusă în topitoare peste hidroxid de sodiu topit la circa 320°C. Pentru fiecare mol de benzensulfonat de sodiu se folosesc trei moli de hidroxid de sodiu. După ce procesul de topire este complet (5—6 ore) atingîndu-se în final 380°C, topitura se diluează cu apă sau cu ape fenolice de la o şarjă anterioară, iar soluţia rezultată conţinînd fenolat de sodiu, hidroxid de sodiu şi sulfat de sodiu este acidulată cu bioxid de sulf rezultat de la neutralizarea acidului benzensulfonic cu sulfit de sodiu. Este totuşi necesară o mică cantitate suplimentară de acid sulfuric pentru a completa acidularea. În aceste condiţii se separă un strat superior de fenol brut, care este decantat şi distilat sub vacuum pentru a obţine fenol rectificat. Din soluţia apoasă ce formează stratul inferior şi care conţine în principal sulfit şi sulfat de sodiu, fenolul rezidual este antrenat cu abur, iar sulfitul de sodiu rămas este parţial folosit la neutralizarea acidului benzensulfonic obţinut iniţial şi parţial cristalizat şi uscat.

În unele instalaţii, topitura alcalină este dizolvată într-o cantitate minimă de apă, astfel încît sulfitul de sodiul să nu intre în soluţie. În aceste condiţii, sulfitul de sodiu este separat prin decantare şi centrifugare, iar soluţia de fenolat de sodiu trimisă la acidulare.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pentru o tonă de fenol sînt următoarele:

Benzen	906 kg;
Acid sulfuric 98%	1 590 kg;
Hidroxid de sodiu	1 550 kg;
Abur	1 810 kg;
Energie electrică	80 kWh.

Manopera pentru un kilogram de fenol distilat la o instalaţie cu o capacitate de 7000 t/an este 0,913 om-ore.

Randamentul în fenol cristalizat este de 85% faţă de benzenul folosit.

b) Prin hidroliza clorbenzenului cu ajutorul carbonatului de sodiu. În acest scop, un amestec conţinînd 1 mol de clorbenzen, 10% în greutate difeniloxid şi o soluţie apoasă de carbonat de sodiu 10% conţinînd 1,25 moli sînt comprimate la o presiune de circa 200 at şi trimise într-un reactor alcătuit din conducte de cupru încălzite la 320°C. Adaosul de difeniloxid are rolul de a împiedica formarea acestuia în timpul hidrolizei clorbenzenului. Durata menţinerii reactanţilor la temperatura indicată este de circa 3—5 min. După răcirea produselor rezultate din reacţie, acestea sînt aduse la presiunea normală şi trimise într-un decantor din care stratul superior de fenol se separă de cel inferior conţinînd o soluţie apoasă de bicarbonat. Fenolul brut este supus unei distilări în vid. Difeniloxidul este recuperat cu acest prilej şi refolosit. Din soluţia de bicarbonat, fenolul rămas este antrenat cu vapori de apă, iar soluţia rămasă este transformată în carbonat de sodiu prin adaos de hidroxid de sodiu pentru a fi reutilizată.

Randamentul în fenol rectificat este de 90—95% faţă de clorbenzenul folosit.

Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă de fenol sînt următoarele:

Monoclorbenzen	1 440 kg;
Sodă calcinată	1 340 kg.

continuare în nr. 3

MŰSZAKI-ORSZÁGOS-MÚZEUM 1883

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

★

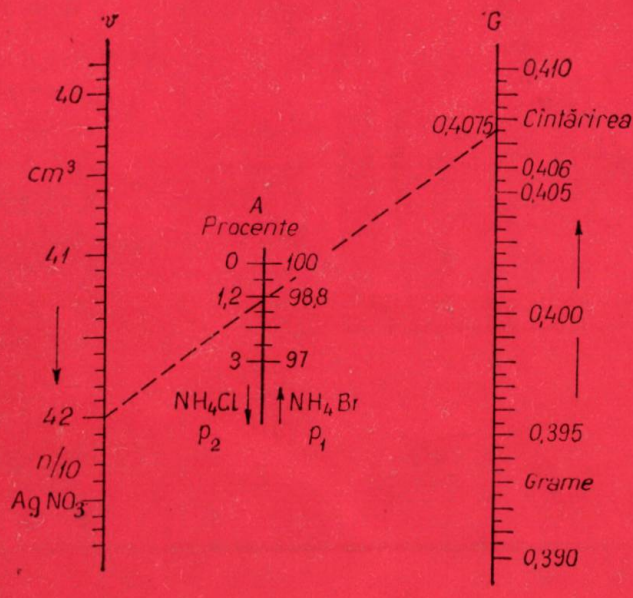
„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon. 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stal n. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa în cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central A.S.I.T 070136 D( ) B.R.P.R. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru determinarea clorurii de amoniu ca impuritate în bromura de amoniu farmaceutică

Baza nomogramei sînt formulele de calcul:

$$p_1 = \left[\frac{100\,M_1}{M_1 - M_2}\right] - \left[\frac{M_1 \cdot M_2}{100\,(M_1 - M_2)}\right] \cdot \frac{V}{G} = 220{,}33 - 1{,}1778\,\frac{V}{G}$$

$$p_2 = \left[\frac{M_1 \cdot M_2}{100\,(M_1 - M_2)}\right] \cdot \frac{V}{G} - \left[\frac{100\,M_2}{M_1 - M_2}\right] = 1{,}1788\,\frac{V}{G} - 120{,}33$$



în care:

p_1 este conținutul în bromura de amoniu, în % NH_4Br;
p_2 — conținutul în clorură de amoniu, în % NH_4Cl;
M_1 — greutatea moleculară a bromurii de amoniu;
M_2 — greutatea moleculară a clorurii de amoniu;
G — substanța cîntărită, care se titrează, în g;
V — soluție $n/10$ $AgNO_3$ consumată la titrare, în cm³.

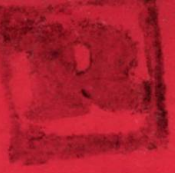
Exemplu:

Se cîntăresc $G = 0{,}4075$ g bromură de amoniu pentru analiză.
Proba se titrează cu $V = 42{,}0$ cm³ soluție $n/10$ $AgNO_3$.
Se unește punctul 42,0 de pe scala V cu punctul 0,4075 de pe scala G.
Se citește la punctul de intersecție pe scala A: 98,8% NH_4Br și 1,2% NH_4C

C. 2337 — Întreprinderea poligrafică 3 — București

Lei 5

E 1446



REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

SUMAR

***: Realizări și perspective în industria chimică din U.R.S.S. 129

Em. Bratu: Grafic pentru calculul funcțiilor de forma a^{α}, b^{β}, c^{γ} ... $/m^{\mu}$, n^{ν}, p^{π} 131

N. Popovici: Valorificarea căldurii în industria acidului sulfuric 134

D. Marino și M. Rappaport: Grafitarea electrozilor de cărbune 138

D. Condurache: Contribuții la ameliorarea calității acidului oxalic tehnic, preparat din formiat de sodiu 146

M. Gheorghian: Spălarea urmelor de bioxid de carbon din gazul de la sinteza amoniacului cu amoniac (în loc de hidroxid de sodiu) 149

M. Constantinescu: Intensificarea procesului de purificare a gazelor de oxid de carbon la sinteza amoniacului. . . 151

T. Bota și Gh. Tomșa: Mărirea capacității de producție la instalația de fabricat amoniac 154

***: Fabricarea acidului sulfuric din ghips 158

V. V. Măşleaeva: Controlul chimic în industria de ciment a U.R.S.S. 160

Z. Lada și St. Wassak: Aparate colorimetrice pentru determinarea unor urme de componente în gaze 162

Gh. Pavlovschii și E. Gruia: Electronometria ca mijloc de analiză 165

3

MARTIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

СОДЕРЖАНИЕ

*** Достижения и перспективы химической промышленности СССР 129
Эм. Брату, График расчета функций формы a^{α}, b^{β}, $c^{\gamma}.../m^{\mu}$, n^{ν}, $p^{\varkappa}$. 131
Н. Попович, Использование тепла в производстве серной кислоты 134
Д. Марино и М. Рапапорт, Графитирование угольных электродов 138

Из материалов реферативной сессии кружка АСИТ-Фэгэраш

Д. Кондураке, К вопросу качественного улучшения технической щавелевой кислоты, полученной из формиата натрия 146
М. Георгиан, Вымывание следов углекислоты аммиаком (вместо гидрата натрия) из газа, получаемого при синтезе аммиака 149
К. Константинеску, Интенсификация процесса очистки газов от углекислоты при синтезе аммиака. 151
Т. Бота и Г. Томша, Повышение производственной мощности установок, для синтеза аммиака 154

Совещание АСИТ — Клуж : Производство серной кислоты из гипса. 158
В. В. Мышляева, Химический контроль в цементной промышленности Советского Союза 160
З. Лада и Шт. Вассак, Колориметрические приборы для определения следов компонентов в газе. 162

INHALTSVERZEICHNIS

***, Errungenschaften und Perspektiven in der chemischen Industrie der U.d.S.S.R. 129
Em. Bratu, Diagramm für die Berechnung von Funktionen der Form a^{α}, b^{β}, $c^{\gamma}.../m^{\mu}$, n^{ν}, $p^{\varkappa}$ 131
N. Popovici, Wärmenützung in der Schwefelsäureindustrie 134
D. Marino und M. Rappaport, Graphitierung von Kohlenelektroden 138

Vorträge aus der Tagung des ASIT-Kreises Făgăraş

D. Condurache, Beiträge zur Qualitätsverbesserung von Oxalsäure, die aus Natriumformiat hergestellt wird 146
M. Gheorghian, Auswaschen von Kohlendioxydspuren aus Ammoniaksynthesegas mit Ammoniak (anstatt Natriumhydroxid) 149
M. Constantinescu, Intensivierung der Reinigung der Gase aus der Ammoniaksynthese von Kohlenoxyd 151
T. Bota und Gh. Tomşa, Erhöhung der Produktionskapazität in den Ammoniaksyntheseanlagen. 154

ASIT-Konferenz Cluj: Herstellung von Schwefelsäure aus Gips. 158
V. V. Măşleaeva, Chemische Kontrolle in der Zementindustrie der Sowjetunion 160
Z. Lada und St. Wassak, Kolorimetrische Apparate für die Bestimmung von Spurenkomponenten in Gasen 162

SOMMAIRE

***, Progrès et perspectives dans l'industrie chimique de l'U.R.S.S. 129
Em. Bratu, Graphique pour le calcul des fonctions a^{α}, b^{β}, $c^{\gamma}.../m^{\mu}$, n^{ν}, $p^{\varkappa}$ 131
N. Popovici, Utilisation de la chaleur dans l'industrie de l'acide sulfurique 134
D. Marino et M. Rappaport, Graphitisation des électrodes de charbon 138

Communications à la session du cercle ASIT-Făgăraş

D. Condurache, Contributions à l'amélioration de la qualité de l'acide oxalique technique obtenu à partir du formiate de sodium. 146
M. Gheorghian, Dosage des traces de bioxide de carbon dans les gaz de synthèse de l'ammoniaque en utilisant de l'ammoniaque (au lieu de l'hydroxide de sodium) 149
M. Constantinescu, Intensification du procès de purification des gaz d'oxide de carbon dans la synthèse de l'ammoniaque 151
T. Bota et Gh. Tomşa, Accroissement de la capacité de production des installations pour la fabrication de l'ammoniaque 154

Conférence ASIT-Cluj: Fabrication de l'acide sulfurique à partir du gypse. 158
V. V. Măşleaeva, Le contrôle chimique dans l'industrie du ciment de l'Union Soviétique 160
Z. Lada et St. Wassak, Appareils colorimétriques pour le dosage des traces de components dans les gaz. . 162

CONTENTS

**, Progress and outlooks in the chem l industry of the U.R.S.S. 129
Em. Bratu, Graph for the calculation of the functions a^{α}, b^{β}, $c^{\gamma}.. /m^{\mu}$, n^{ν}, $p^{\varkappa}$ 131
N. Popovici, Utilisation of heat in the sulphuric acid industry. 134
D. Marino and M. Rappaport, Graphitisation of carbon electrodes. 138

Reports from the session of the ASIT-group Făgăraş

D. Condurache, Contributions to the improvement of the quality of oxalic acid manufactured from sodium formiate 146
M. Gheorghian, Washing the traces of carbon dioxide from the gas at the ammonia synthesis by using ammonia (instead of sodium hydroxide). 149
M. Constantinescu, Intensifying the purification process of gases from. carbon oxide in the ammonia synthesis 151
T. Bota and Gh. Tomşa, Increase of production capacities in the ammonia manufacturing plants 154

ASIT-conference Cluj: Obtention of sulfuric acid from gypsum 158
V. V. Măşleaeva, Chemical control in the concrete industry of the Soviet Union 160
Z. Lada and St. Wassak, Colorimetric apparatus for the determination of trace components in gases 162

MAGYAR ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1963

СОДЕРЖАНИЕ

Эм. Брату: **График расчета функции формы** $a^{\alpha}, b^{\beta}, c^{\gamma},.../m^{\mu}, n^{\nu}, p^{\chi}$.

Представленный автором график для функции формы $a^{\alpha}\ b^{\beta}\ c^{\gamma}.../m^{\mu}, n^{\nu}, p^{\chi}$ построен на основе последовательного решения операци йв виде логарифмической диаграммы: $a^{\alpha}, a^{\alpha/\beta}, a^{\alpha/\beta}b, (a^{\alpha/\beta})^{\beta}$. Он отличается рядом преимуществ: построение его несложно, достигается удовлетворительная точность при относительно небольших размерах графика, нет необходимости в нанесении на график точек и линий, последовательность расчетов отличается непрерывным характером. Расчеты производятся быстро и т.д.

Д.К. 536.24 : 536.7 (003.63)

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

Н. Попович: **Использование тепла в производстве серной кислоты.**

Изучаются с энергетической точки зрения наиболее важные фазы технологического процесса производства серной кислоты.

В результате сравнительного анализа теплового баланса фазы обжига пиритов выявляются преимущества системы печей с кипящим слоем по сравнению с системой обжига в этажных механических печах.

Указываются перспективы использования в Румынии нерекуперированного тепла на установках печей для обжига в кипящем слое.

Д.К. 661.25 : 66.012.34

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

Д. Кондураке: **К вопросу качественного улучшения технической щавелевой кислоты, колигенной из формиата натрия.**

Если в фазе превращения оксалата натрия гидратом кальция не применяется соотвествующая промывка иона натрия, при последующей обработке серной кислотой, образуются нерастворимые комплексные оксалаты, ведущие к появлению значительного содержания золы в конечном продукте.

При применении реакции двойного обмена оксалат натрия — серная кислота, содержание нерастворимых оксалатов снижается до норм указанных в мировой технической литературе.

Д.К. 661.733.12

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

М. Георгиан: **Вымывание следов углекислоты аммиаком (вместо гидрата натрия) из газа, получаемого при синтезе аммиака.**

Использование аммиакального раствора вместо гидрата натрия для удаления углекислоты дает ряд технических и экономических преимуществ.

Д.К. 547.211 : 66.092.193 : 66.074.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

М. Константинеску: **Интенсификация процесса очистки газов от углекислоты при синтезе аммиака.**

Доказано, что аммиакальный раствор формиата меди обладает преимуществами при поглощении углекислоты из газа в процессе синтеза аммиака, по сравнению с аммиакальным раствором карбоната меди, в том числе на 60 % более высокой поглотительной способностью, даже лучшей при снижении температуры до 0°С.

Д.К. 661.53 : 66.074.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

Т. Бота и Г. Томша: **Повышение производственной мощности установок для синтеза аммиака.**

В производственном цикле, в фазах очистки и синтеза было обнаружено наличие узких мест. Так, например, медно-аммиакальный раствор недостаточно охлаждался, диаметр колец Рашига был слишком малым, регулирование газа в колонне не производилось через байпас циркуляционного насоса, отделение аммиака происходило лишь на одной ступени.

Благодаря устранению этих неполадок, производство аммиака удалось увеличить на 75 % против исходного.

Д.К. 661.53 : 658.562 : 66.012.5

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

В. В. Мышляева: **Химический контроль в цементной промышленности Советского Союза.**

В статье указываются новейшие аналитические методы анализа для быстрого контроля цементного производства, причем подробному рассмотрению подвергаются методы, применяемые в Советском Союзе. Благодаря применению органических реагентов, комплексных ионов и катионов, а также использованию фотоколориметрических и фотометрических методов, значительно сокращается продолжительность работ и получаются весьма точные результаты.

Д.К. 666.94 : 543/545 : (47)

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

З. Лада и Шт. Вассак: **Колориметрические приборы для определения следов компонентов в газе.**

Описывается прибор для колориметрического определения следов кислорода в газах, содержащих водород, а также прибор для определения следов хлора в газе. Эти приборы отличаются простотой конструкции. Они выполнены главным образом из органического стекла, а их использование несложно.

Колориметрические приборы могут быть использованы и для определения других газов, в том числе озона, двуокиси азота, двуокиси серы, сероводорода и др.

Д.К. 547.562.1+547.563.13 : 545.22

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

KURZREFERATE

E m. B r a t u: **Diagramm für die Berechnung von Funktionen der Form $a^{\alpha}, b^{\beta}, c^{\gamma} \ldots /m^{\mu}, n^{\nu}, p^{\varkappa}$.**

Das vom Verfasser beschriebene Diagramm für Funktionen der Form $a^{\alpha}, b^{\beta}, c^{\gamma} \ldots /m^{\mu}, n^{\nu}, p^{\varkappa}$ wurde durch stufenweise Auflösung in einem Logarythmen-Diagramm folgender Funktionen aufgestellt: a^{α}, $a^{\alpha/\beta}$, $a^{\alpha/\beta}b$, $(a^{\alpha/\beta}\ b)^{\beta}$ und hat mehrere Vorteile: leichte Aufstellung, zufriedenstellende Präzision bei gleichzeitig relativ geringen Ausmassen des Diagramms, der Vermerk von Punkten oder Linien auf dem Diagramm ist nicht mehr nötig, kontinuerliche Reihenfolge der Kalkulationen, Schnellberechnungsmöglichkeiten u.s.w.

D.K. 536.24 : 536.7 (003.63)

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

N. P o p o v i c i: **Wärmenützung in der Schwefelsäureindustrie.**

Es werden vom Standpunkt der Energieleistung aus die wichtigsten Phasen des technologischen Prozesses der Schwefelsäureherstellung untersucht.

Die Analyse des Wärmeausgleiches der Röstphase von Pyriten veranschaulicht die Vorteile der Wirbelschichtöfen gegenüber den mechanischen Etagenöfen.

Es werden die Perspektiven der Verwertung von nichtrückgewonnener Wärme in den Wirbelschichtröstofenalagen der R.V.R. hervorgestrichen.

D.K. 661.25 : 66.012.34

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

D. C o n d u r a c h e: **Beiträge zur Qualitätsverbesserung von Oxalsäure, die aus Natriumoxalat hergestellt wird.**

Wenn bei der Reaktion zwischen Natriumoxalat und Calciumhydroxid das Ion Na^{+} ungenügend ausgewaschen ist, dann bilden sich in der Weiterverarbeitung mit Schwefelsäure unlösliche komplexe Oxalate, die den Aschegehalt des Endprodukts erhöhen.

Durch Behandlung des Natriumoxalats mit Schwefelsäure, kann der Gehalt an unlöslichen Oxalaten bis zu den in den internationalen technischen Normen ergebenen Werten herabgesetzt werden.

D.K. 661.733.12

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

M. G h e o r g h i a n: **Auswaschen von Spuren von CO_2 aus Ammoniaksynthesegas mit Ammoniak (anstatt Natriumhydroxid).**

Die Anwendung einer Ammoniaklösung (anstatt Natriumhydroxid) zwecks Auswaschen von Spuren von CO_2 in den konvertierten Gasen der Methanspaltungsanlage, ist vom technisch-wirtschaftlichem Standpunkt besonders vorteilhaft.

D.K. 547.211 : 66.092.193 : 66.074.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

M. C o n s t a n t i n e s c u: **Intensivierung der Reinigung der Gase aus der Ammoniaksynthese von Kohlenoxid.**

Es wurde bewiesen, dass im Vergleich zur ammoniakalischen Kupfer (I)—carbonatlösung, die ammoniakalische Kupfer (I)—formiatlösung mehrere Vorteile hat, u.z.: Absorbtionskapazitätserhöhung um über 60%, grösserer Absorbtionseffekt bei Temperaturen um 0°C u.s.w.

D.K. 661.53 : 66.074.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

T. B o t a und G h. T o m ş a: **Erhöhung der Produktionskapazität in den Ammoniaksyntheseanlagen.**

Es wurden einige Produktionsschwierigkeiten im Reinigungs und Synthesekreislauf, angeführt bzw.: die Kupferammoniakalische Lösung war ungenügend gekühlt, die Raschigringe hatten ein zu geringes Durchmesser, die Regelung der Gase in der Synthesekolonne wurde nicht mittels Nebenleitung der Umlaufpumpe durchgeführt, die Trennung des Ammoniaks erfolgte in einer einzigen Stufe.

Durch Beseitigung dieser Störungen wurde die Ammoniaksproduktionskapazität um 75% gesteigert.

D.K. 661.53 : 658.562 : 66.012.5

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

V. V. M ă ş l e a e v a: **Chemische Kontrolle in der Zementindustrie der Sowjetunion.**

Es wird ein Ueberblick der neuesten analytischen Methoden für die Schnellkontrolle der Zementherstellung gegeben mit Hinweis auf diejenigen, die in der Sowjetunion eingeführt worden sind.

Die Anwendung von organischen Reagenzien, Komplexonen, als auch der photokolorimetrischen und flammenphotometrischen Methoden bedingt eine verminderte Analysendauer und sehr genaue Ergebnisse.

D.K. 666.94 : 543/545 : (47)

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

Z. L a d a und St. W a s s a k: **Kolorimetrische Apparate für die Bestimmung von Spurenkomponenten in Gasen.**

Die Verfasser beschreiben einen Apparat für die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen mit Wasserstoffgehalt und einen zweiten Apparat für die Bestimmung von Chlorspuren in Gasen. Beide Apparate sind einfacher Bauart und leicht zu bedienen.

Sie können auch für die Bestimmung von anderen Gasen, bzw. Ozon, Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff u.s.w. Anwendung finden.

D.K. 545.71 : 545.81

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

RÉSUMÉS

Em. Bratu: **Graphique pour le calcul des fonctions a^{α}, b^{β}, c^{γ}... $/m^{\mu}$, n^{ν}, $p^{\varkappa}$.**

Le graphique décrit par l'auteur pour les fonctions a^{α}, b^{β}, c^{γ}... $/m^{\mu}$, n^{ν}, $p^{\varkappa}$ a éte construit par resolution successive dans un diagramme logarithmique, des opérations a^{α}, $a^{\alpha/\beta}$, $a^{\alpha/\beta}b$, $(a^{\alpha/\beta}b,^{\beta}$ et présente une série d'avantages: il este facile à construire, présente une précision satisfaisante pour les dimensions relativement réduites du graphique, ne nécessite pas des notations par points ou par lignes sur le graphique, la succesion des calculs est continuelle, le calcul est rapide etc.

C.D. 536.24 : 536.7 (003.63)

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

N. Popovici: **Utilisation de la chaleur dans l'industrie de l'acide sulfurique.**

L'auteur étudie les phases importantes du procès de l'obtention de l'acide sulfurique du point de vue énergétique.

L'analyse du bilan thermique de la phase de grillage des pyrites montre l'avantage des fours à fluidisation par rapport aux fours méchaniques étagés.

On montre les pérspectives de l'utilisation de la chaleur nonrécuperée dans les installations des grilles à fluidisation de la R.P.R.

C.D. 661.25 : 66.012.34

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

D. Condurache: **Contributions à l'amélioration de la qualité de l'acide oxalique, obtenu à partir du formiate de sodium.**

Si dans la réaction de l'oxalate de sodium avec la soude caustique on n'éffectue pas un lavage suffisant du ione Na^{+}, la formation des oxalates complèxes insolubles pendant le traitement ultérieur à l'acide sulfurique conduit à un contenu élevé de cendre dans le produit finit.

En utilisant la réaction entre l'oxalate de sodium et l'acide sulfurique, le contenu d'oxalates insolubles peut être réduit conformement aux normes techniques internationales.

C.D. 661.733.12

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

M. Gheorghian: **Lavage des traces de CO_2 dans les gaz de la synthèse de l'ammoniaque, en utilisant les de l'ammoniaque (au lieu de l'hydroxide de sodium).**

L'utilisation d'une solution ammoniacale (au lieu de l'hydroxide de sodium) pour le lavage des traces de CO_2 dans les gaz convertis des installations pour le craquage du méthane présente plusieurs avantages techniques et économiques.

C.D. 547.241 : 66.092.193 : 66.074.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

M. Contantinescu: **Intensification du procès de purification des gaz de l'oxide de carbon dans la synthèse de l'ammoniaque.**

Il fut prouvé que le remplacement de la solution ammoniacale de carbonate cuivreux pour l'absorbtion du CO dans la synthèse de l'ammoniaque par une solution ammoniacale de formiate cuivreux, présente certains avantages: accroissement de la capacité d'absorbtion de 60%, intensification de l'absorbtion à 0°C etc.

C.D. 661.53 : 66.074.33

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

T. Bota et Gh. Tomşa: **Accroissement de la capacité de production des installation pour la fabrication de l'ammoniaque.**

On a découvert des difficultés de production dans le circuit de purification et de synthèse, par exemple: la solution cuivre-ammoniacale était insufisament refroidie, les anneaux Raschig avaient un diamètre trop petit, le reglage des gaz dans la colonne de synthèse ne s'éffectuait pas à l'aide du by-pass de la pompe de récirculation, la séparation de l'ammoniaque avait lieu en une seule phase.

En rémédiant ces défauts, on a reussi à accroître la production de l'ammoniaque a 75% au-dessus de sa valeur nominale.

C.D. 661.53 : 658.562 : 66.012.5

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

V. V. Măşleaeva: **Le contrôle chimique dans l'industrie du ciment de l'Union Soviétique.**

L'auteur donne un résumé des méthodes analytiques modernes pour le contrôle rapide de la production de ciment, insistant sur celles qui ont été introduites dans l'Union Sovietique.

L'utilisation des reactifs organiques, des complexones, ainsi que des méthodes photocolorimétriques et flammephotométriques assure une durée d'analyse réduite et des résultats très précis.

C.D. 666.94 : 543/545 : (47)

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

Z. Lada et St. Wassak: **Appareils colorimétriques pour le dosage de components en traces dans les gaz.**

Les auteurs présentent un appareil pour le dosage des traces d'oxigène dans les gaz, contenant de l'hydrogène, ainsi qu' un autre appareil pour le dosage des traces de chlore dans les gaz.

Les deux appareils sont de construction simple et leur utilisation est facile.

Ils peuvent servir aussi pour le dosage d'autres gaz, comme l'ozone, le bioxide d'azote, l'anhydride sulfureuse, l'acide sulfhydrique etc.

C.D. 545.71 : 545.81

Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

SUMMARIES

Em. Bratu: **Graph for the calculation of the functions $a^{\alpha}, b^{\beta}, c^{\gamma} \ldots /m^{\mu}, n^{\nu}, p^{\varkappa}$.**

The graph presented by the author for the calculation of functions like $a^{\alpha}, b^{\beta}, c^{\gamma} \ldots /m^{\mu}, n^{\nu}, p^{\varkappa}$ was elaborated by succesive resolution in logaritmic diagrams, of the operations: a^{α}, $a^{\alpha/\beta}$, $a^{\alpha/\beta}b$, $(a^{\alpha/\beta}b)^{\beta}$. It has some advantages: facility of elaborating, satisfactory precision within the relatively small dimensions of the graph, quotations by points or lines on the graph are unnecessary, the succesion of the calculations is a continous one, the calculation is rapid a.s.o.

D.C. 536.24 : 536.7 (003.63)
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

N. Popovici: **Utilisation of heat in the sulphuric acid industry.**

The author studied from the energetic point of view the important stages of the process of manufacturing sulphuric acid.

From the analysis of the thermal balance of the roasting phase of pyrites issued the advantages of the fluidized bed furnaces compared to the mechanical furnaces with stories.

The article pointed out also the perspectives of utilisation of the nonrecovered heat in the fluidized bed roasting plants of the R.P.R.

D.C. 661.25 : 66.012.34
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

D. Condurache: **Contributions to the improvement of the quality of oxalic acid, manufactured from sodium formiate.**

When the ione Na^{+} in the reaction between sodium oxalate and sodium hydroxide is not sufficiently washed out, in the subsequent treatment with sulphuric acid, the formation of complex insoluble oxalates leads to an increased content of ash in the final product.

By applicating the reaction of sodium oxalate with sulphuric acid, the insoluble oxalates content can be lowered in accordance with the international technical standards.

D.C. 661.733.12
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

M. Gheoghian: **Washing the traces of CO_2 from the gas at the ammonia synthesis, by using ammonia (instead of sodium hydroxide).**

The use of an ammoniacal solution (instead of sodium hydroxide) for the washing of CO_2 traces from converted gases in the methan cracking plant, yields some technical and economical advantages.

D.C. 547.211 : 66.092.193 : 66.074.33
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

M. Constantinescu: **Intensifying the purification process of gases from carbon oxide in the ammonia synthesis.**

It was proved that, compared to the ammoniacal solution of cuprous carbonate, the ammoniacal solution of cuprous formiate presents some advantages for the CO-absorbtion from the gas in the ammonia synthesis; an absorbtion capacitiy increase of more than 60%, which raises when temperature falls off to about O°C a.s.o.

D.C. 661.53 : 66.074.33
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

T. Bota and Gh. Tomşa: **Increase of the production capacity in the ammonia manufacturing plants.**

Some production difficulties in the synthesis and purification circuit were discovered, for example: the cuprous ammoniacal solution was insufficiently cooled, the cross section of the Raschig rings was to small, the adjustment of the gases in the synthesis column was not realised with aid of the by-pass of the recirculation pumps, the ammonia separation was performed in a single step.

Eliminating these defects, the production capacity of ammonia was raised to about 75% over the nominal one.

D.C. 661.53 : 658.562 : 66.012.5
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

V. V. Măşleaeva: **Chemical control in the concrete industry of the Soviet Union.**

A short review on the moderne analytical methods for the rapid control of concrete production is given, with special reference to those introduced in the Soviet Union.

The use of organic reagents, complexons as well as of the photocolorimetric and flamephotometric methods assures a short operating time and very precise results.

D.C. 666.94 : 543/545 : (47)
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

Z. Lada and St. Wassak: **Colorimetric apparatus for the determination of trace components in gases.**

The authors describe an apparatus for the determination of O_2-traces. in gases with H_2-content and another one for the determination of Cl_2-traces in gases. Both apparatus are of simple construction and their handling presents no difficulties.

The apparatus may also be used for the determination of other gases, i.e. ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxde, hydrogen sulfide a.s.o.

D.C. 545.71 : 545.81
Revista de Chimie X, (1959) nr. 3 (martie)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 3 MARTIE 1959

REALIZĂRI ŞI PERSPECTIVE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN U.R.S.S.

Încă din primii ani ai puterii sovietice, în U.R.S.S. s-a acordat o atenţie deosebită valorificării pe cale chimică a bogatelor resurse naturale de care dispune. În vechea Rusie, deşi chimia cucerise ca ştiinţă o faimă mondială prin numeroase personalităţi marcante, deschizătoare de drumuri noi ca: M. V. Lomonosov, D.I. Mendeleev, A.M. Butlerov şi alţii, iar o serie de materii prime indigene erau deja descoperite pentru a putea fi valorificate, industria chimică avea o producţie redusă şi recurgea în majoritatea cazurilor la materii prime de import. Astfel, piritele se aduceau din Spania, sulful din Italia, fosforitele din nordul Africii, sărurile de potasiu din Germania etc. Acestea s-au datorit faptului că în medie 50% din capitalul investit în industria chimică a Rusiei ţariste a aparţinut unor firme străine cointeresate şi în valorificarea unor materii prime corespunzătoare din diferite ţări.

Pentru cîteva din principalele produse ale industriei chimice, dinamica producţiei în perioada 1913—1957 este ilustrată în tabela de mai jos:

Produs	1913	1956	1957
Îngrăşăminte minerale, mii t	69	10 906	11 770
Carbonat de sodiu, mii t	160	1 545	1 618
Acid sulfuric, mii t	121	4 323	4 569
Coloranţi organici de sinteză, mii t	9	77,4	76,5

Din examinarea acestei tabele rezultă în mod evident că în Uniunea Sovietică a trebuit practic creată o industrie chimică a cărei producţie a evoluat de-a lungul cincinalelor, în comparaţie cu întreaga producţie industrială, după cum urmează:

	1913	1928	1940	1945	1956
Industria chimică (inclusiv industria cocsochimică)	1	1,5	25	24	112
Intreaga industrie (inclusiv productivitatea mijloacelor de producţie)	1	1,3	2,5	7,8	30

În anii primului p'an cincinal în Uniunea Sovietică s-au construit circa 70 mari uzine chimice, printre care marele combinat de apatită cu o capacitate anuală de 3 milioane tone concentrat de apatită, combinatul chimic din Voskresensk, combinatul chimic din Stalinogorsk, uzinele de îngrăşăminte azotoase de la Beresniki şi Solikamsk, o uzină de cauciuc la Iaroslavl şi altele.

În acea perioadă au început şi s-au pus la punct pentru prima dată în lume procesele tehnologice pentru obţinerea de cauciuc sintetic din alcool de către S. W. Lebedev, procese tehnologice care au permis ulterior o largă dezvoltare a acestei noi industrii în toată lumea.

În cel de-al doilea plan cincinal, în paralel cu dezvoltarea în continuare a industriei chimice de bază, a început să se creeze o industrie de mase plastice, fibre artificiale şi de coloranţi organici de sinteză. Cel de-al treilea plan cincinal — un cincinal al chimiei — a trebuit să fie întrerupt datorită cotropitorilor fascişti care au distrus peste jumătate din industria chimică sovietică, în timpul celui de-al doilea război mondial.

După eliberarea ţării şi după distrugerea definitivă a cotropitorilor, industria chimică a trebuit reconstruită într-un ritm accelerat şi apoi dezvoltată în conformitate cu noile cerinţe. În acest sens, s-au dezvoltat cu precădere în anii de după cel de-al doilea război mondial, industria de mase plastice, de fibre artificiale, de produse pentru combaterea dăunătorilor agricoli etc.

Ritmul de dezvoltare a industriei chimice şi a principalelor ramuri de sinteză organică în anii de după cel de-al doilea război mondial rezultă din următoarele cifre:

	1940	1950	1956
Intreaga industrie	100	170	350
Industrie chimică	100	183	468
Răşini sintetice	100	300	855
Fibre chimice	100	216	1 160

Plenara C.C al P.C.U.S. din mai 1958 a imprimat un nou avînt dezvoltării industriei chimice din U.R.S.S., în anii care urmează, dezvoltîndu-se cu precădere industria polimerilor pentru răşini sintetice, mase plastice, fibre sintetice, detergenţi, lacuri şi vopsele etc. În momentul de faţă U.R.S.S. ocupă în producţia de răşini sintetice locul al cincilea în lume, iar în producţia de fibre chimice, locul al şaselea.

Congresul al XXI-lea al P.C.U.S. a dat noi directive de dezvoltare industriei chimice, astfel ca în viitorul apropiat Uniunea Sovietică să ajungă să obţină locul întîi în lume nu numai în ceea ce priveşte producţia globală, ci şi producţia pe cap de locuitor.

Cu prilejul discuțiilor ce s-au purtat pe marginea raportului prezentat la congres de tov. N. S. Hruşciov, tov. Victor Fiodorov — preşedintele Comitetului de Stat pentru Chimie de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. — a arătat că industriei chimice sovietice i se deschid perspective măreţe în cursul septenalului.

Producţia industriei chimice va creşte în această perioadă de aproape patru ori, iar cea a maselor plastice de peste 6,7 ori. Ţinînd seama de importantele utilizări ale răşinilor polimerizate în diferite ramuri ale industriei şi în special în producţia cablurilor, în care o tonă de asemenea răşini înlocuieşte 4 tone de plumb, producţia acestor răşini va creşte în cursul septenalului de aproximativ şapte ori. Producţia de răşini fenolformaldehidice va creşte de circa 3,5 ori, iar cea de polietilenă şi de polipropilenă, a căror utilizări în fabricarea de ţevi, armături, fibre, fibre electroizolante, ambalaje etc. sînt într-o continuă creştere, va spori de 246 ori în cursul septenalului. Producţia de acetilceluloză care permite obţinerea de fibre şi filme neinflamabile va spori de peste 16 ori.

Pentru asigurarea unei producţii de anvelope auto care să aibă o durată de exploatare mărită cu 30—40% faţă de cele actuale, fapt ce permite realizarea unei economii de 2—2,5 miliarde ruble anual, producţia de negru de fum va spori de peste 25 ori în anul 1965 faţă de anul 1959 şi va fi în întregime granulată, prima fabrică de negru de fum granulat intrînd în funcţiune la Omsk în trimestrul II al acestui an.

În ceea ce priveşte producţia de cauciuc sintetic, aceasta va spori în cursul septenalului de 3,7 ori. Dintre tipurile de cauciuc care vor cunoaşte un indice foarte sporit al producţiei, se menţionează butilcauciucul a cărui producţie va creşte de 28 ori. De asemenea, se vor crea noi şi importante capacităţi de producţie pentru cauciucul izoprenic care înlocuieşte cauciucul natural şi care, la sfîrşitul septenalului, va reprezenta 23% din întreaga producţie de cauciuc sintetic al Uniunii Sovietice.

În ceea ce priveşte producţia de fibre cord pentru anvelope, aceasta este acum asigurată de fibre de bumbac în proporţie de 52% şi de fibre capron în proporţie de 3%. La sfîrşitul septenalului, datorită dezvoltării unei puternice industrii de fibre chimice, acestea vor asigura 83% din producţia totală de fibre cord pentru anvelope, ponderea pe care urmează să o ocupe fibrele de bumbac reducîndu-se la 17%.

Pentru dezvoltarea producţiei de materiale sintetice la nivelul arătat, în cursul septenalului se vor investi peste 50 miliarde ruble. Cu ajutorul acestor investiţii vor fi reconstruite sau construite 46 întreprinderi producătoare de fibre sintetice şi 133 întreprinderi pentru fabricarea maselor plastice.

Primele măsuri pentru dezvoltarea într-un ritm neobişnuit a industriei chimice şi în special a industriei polimerilor organici pornindu-se de la materii prime petrochimice au fost luate imediat după plenara C.C. al P.C.U.S. din mai 1958, cînd s-au indicat căile pe care trebuie să le parcurgă industria chimică în septenal. Acestea au permis ca, chiar în anul 1958, investiţiile privind noile unităţi intrate în producţie să sporească faţă de anul 1957 cu 39%. În ceea ce priveşte investiţiile pentru cercetări ştiinţifice, acestea au sporit în anul 1958 cu 57% faţă de anul anterior, iar numărul lucrătorilor din institutele de cercetări şi proiectări chimice a sporit în aceeaşi perioadă cu 4 200 persoane.

Dintre numeroasele realizări importante obţinute în ultimul an în industria chimică sovietică, menţionăm faptul că la combinatul chimic din Stalinogorsk s-a realizat, cu 13 luni înainte de termen, trecerea la folosirea gazelor naturale în sinteza amoniacului, cum şi darea în exploatare a noi capacităţi de producţie pentru alcool etilic de sinteză la Groznîi şi Orsk, pentru polistiren la Kuskov, pentru fibre de cord din viscoză la Kalinin, pentru acetilceluloză la Vladimir, pentru uree la Lisiciansk, cum şi pentru alte numeroase produse. O realizare de mare importanţă o constituie punerea în funcţiune, într-un termen record, a staţiei de acetilenă din gaz metan din raionul Saratov. Pentru asigurarea ritmului de dezvoltare stabilit în anii ce urmează, s-au creat organizaţii speciale pentru furnizarea complexă a utilajelor necesare industriei chimice, organizaţii ce se ocupă şi cu montajul şi cu punerea lor în funcţiune. În afara numeroaselor uzine constructoare de utilaje chimice, existente în U.R.S.S., se va trece la specializarea a încă 11 uzine metalurgice care vor confecţiona utilajele cele mai variate, concepute după realizările cele mai noi ale tehnicii.

În ceea ce priveşte amplasarea noilor unităţi chimice care urmează a fi construite în cursul septenalului, aceasta se va face ţinînd seama de bogatele baze de materii prime naturale descoperite în ultimul timp, cum şi de o repartiţie geografică corespunzătoare dezvoltării economice a regiunilor mai puţin dezvoltate. Astfel, în regiunile din estul şi vestul Siberiei se vor crea uzine care vor valorifica materiile prime existente — surse de fosfor, sulf şi potasiu, în timp ce în regiunea centrală a ţării se vor crea uzine pentru produse sodice şi pentru săruri de bor. De asemenea, vor fi valorificate zăcămintele de fosfaţi şi boraţi din Ucraina şi Caucazul de Nord, cum şi importantele zăcăminte de gaze naturale din regiunea Buhara. O mare dezvoltare va cunoaşte industria chimică din regiunile cuprinse între Volga şi Ural, Ucraina, Caucazul de Nord şi Azerbaigian. În afara unei sporiri cantitative, industria chimică sovietică va suferi în cursul septenalului şi importante modificări structurale, folosindu-se materiile prime şi procedeele cele mai economice şi realizîndu-se astfel nu numai masive economii de investiţii, ci şi economii în cheltuielile de exploatare, economii care au ca efect direct şi imediat reducerea preţului de cost al produselor fabricate. Astfel, în industria îngrăşămintelor azotoase prin trecerea fabricaţiei amoniacului de la cocs la gaz metan, preţul de cost scade de la 980 la 490 ruble pe tonă, iar în industria cauciucului sintetic prin fabricarea alcoolului etilic din gaze prin sinteză în loc de cereale prin fermentaţie, preţul de cost pe tonă scade de la 3 935 la 2 234 ruble. În ceea ce priveşte cauciucul sintetic, preţul de cost se reduce de la 6 435 rb/t la 3 600 rb/t.

O altă cale importantă de reducere a investiţiilor este alegerea capacităţii de producţie optimă din punct de vedere economic. În acest sens s-a constatat că pentru obţinerea de pildă a polietilenei, gazele reziduale rezultate în rafinării la prelucrarea ţiţeiului în vederea obţinerii de combustibili şi lubrifianţi nu duc la capacităţi de producţie îndeajuns de economice. Astfel la rafinăria Liuberesk, cantităţile de etilenă rezultate din gazele provenite din prelucrorea ţiţeiului nu pot duce decît la o producţie de cîteva mii de tone de polietilenă pe an, în timp ce prin introducerea proceselor de piroliză la aceeaşi rafinărie rezultă o cantitate atît de mare de olefine încît se poate asigura o producţie de polietilenă şi polipropilenă de cîteva zeci de mii de tone pe an. Această constatare a dus la concluzia că la uzinele petrochimice se pot construi unităţi de polietilenă cu capacităţi de producţie de 24 000 t/an în loc de 5, 10, 20 000 t/an cît s-a preconizat pînă acum, unităţi în care investiţia pe tonă de produs realizat este mult mai economică.

Pe baza studiilor efectuate pînă acum se prevede ca în perspectivă să se ajungă ca în cadrul unor rafinării de capacităţi mijlocii să se creeze instalaţii de polietilenă cu capacităţi de 80 000—100 000 t/an, fapt care va face posibil ca să se asigure întreaga producţie în 3—4 uzine mari în locul a 13 uzine de capacităţi mici. Această soluţionare economică a problemei unităţilor noi care se pune în toate ramurile industriei chimice va duce nu numai la o reducere a preţului de cost al produselor chimice fabricate, ci şi la o scurtare a duratei de construcţie a capacităţilor de producţie preconizate, valorificînd astfel cu mai mare eficacitate investiţiile făcute.

Căile pe care se dezvoltă industria chimică sovietică sub toate aspectele lor — tehnice şi economice — constituie un exemplu demn de urmat şi o pildă vie de muncă şi de abnegaţie, pentru activitatea noastră de fiecare zi.

GRAFIC PENTRU CALCULUL FUNCȚIILOR DE FORMA: $a^{\alpha}b^{\beta}c^{\gamma} \ldots / m^{\mu}n^{\nu}p^{\pi} \ldots$

Prof. Em. Bratu

Funcții de forma:

$$F = \frac{a^{\alpha}\ b^{\beta}\ c^{\gamma} \ldots}{m^{\mu}\ n^{\nu}\ p^{\pi} \ldots} \qquad (1)$$

sau reductibile la această formă, sînt întîlnite frecvent; de exemplu:

— comprimarea adiabatică sau politropă a gazelor:

$$p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n \qquad p_2 = p_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{n}{n-1}}$$

— echilibre de reacție:

$$K = \frac{a_R^r\ a_S^s \ldots}{a_B^b\ a_C^c \ldots}$$

— producția morilor cu bile, formula lui Socolov:

$$Q = \frac{c\ \gamma}{0{,}4\ g}\ d^{2{,}4}\ L\ n^{0{,}8}\ \varphi^{0{,}6}$$

— diametrul optim al conductelor:

$$D = 0{,}240\ \eta^{0{,}027}\ Q^{0{,}473}\ \gamma^{0{,}140}$$

— turația specifică a pompelor centrifuge:

$$n_s = 3{,}65\ n\ \frac{Q^{0{,}5}}{H^{0{,}75}}$$

— puterea necesară agitatoarelor:

$$N = 6{,}8\ D^{4{,}60}\ n^{2{,}80}\ \rho^{0{,}80}\ \eta^{0{,}20}$$

— transmiterea căldurii la un gaz într-o conductă:

$$\alpha = 0{,}15\ \frac{(w\ \gamma)^{0{,}8}\ \lambda^{0{,}65}\ c_p^{0{,}35}}{D^{0{,}2}\ \eta^{0{,}45}}$$

— transmiterea căldurii de la vapori care se condensează:

$$\alpha = 1{,}13\sqrt{\frac{3\,600\ \lambda^3\ \gamma^2\ r}{\eta H\ \Delta t}}$$

— transportul de materie, de exemplu, coeficienții parțiali de transport în coloane cu umplutură:

$$k_g = 3\,350\ \frac{P}{R\ T\ p_m} \cdot \frac{G^{0{,}8}\ D_g^{0{,}67}}{d\ \sigma^{0{,}8}\ \eta_g^{0{,}47}\ \gamma_g^{0{,}23}}$$

$$k_l = 11{,}8\ \frac{w^{2/3}\ D_l^{2/3}\ l^{1/3}}{\sigma^{2/3}\ \eta_l} \cdot$$

În mod obișnuit, aceste funcții se calculează cu ajutorul tabelelor de logaritmi sau cu rigla de calcul. Există și mijloace grafice—nomograme, diagrame multiple — de calcul rapid; ele au dezavantajul de a fi specifice, adică valabile numai pentru cîte o anumită funcție. A fost publicată*) și o nomogramă universală, pentru toate funcțiile de forma generală (1), care are însă inconvenientul trasării de linii ajutătoare pe grafic sau al folosirii a două benzi de celuloid, incomod de mînuit.

Graficul prezentat mai jos are următoarele avantaje: *a*) este aplicabil la toate funcțiile de forma (1); *b*) poate fi întocmit cu ușurință; *c*) prezintă precizie satisfăcătoare la dimensiuni relativ mici ale graficului; *d*) nu necesită însemnări sau trasări de puncte și linii pe grafic; *e*) succesiunea calculelor se desfășoară continuu, fără notarea rezultatelor intermediare; f) rapiditatea calculului.

Principiul pe care se bazează construcția și folosirea graficului este rezolvarea succesivă a următoarelor operații, într-o diagramă logaritmică (fig. 1):

Operația *I* : a^{α} sau logaritmic, $\alpha \log a$

Operația *II* : $a^{\alpha/\beta}$ sau logaritmic $(\alpha \log a)/\beta$

Operația *III* : $a^{\alpha/\beta}\ b$ sau logaritmic $(\alpha \log a)/\beta + \log b$

Operația *IV* : $(a^{\alpha/\beta}\ b)^{\beta} = a^{\alpha}\ b^{\beta}$ sau logaritmic $\alpha \log a + \beta \log b$.

Operația *I*, prin care *a* se ridică la puterea α, se execută fixînd pe abscisă diviziunea logaritmică *a* (punctul *0* pe diagrama din fig. 1), urmărind verticala prin *a*, pînă la intersecția (punctul *1*) cu linia care pleacă din originea axelor de coordonate și are panta α, și citind pe ordonată valoarea lui a^{α}.

Operația *II*, prin care se extrage din a^{α} rădăcina β, se execută invers față de operația precedentă: din diviziunea a^{α} de pe ordonată se urmărește orizontala pînă la intersecția (punctul *2*) cu dreapta de pantă β, și se citește pe abscisă rezultatul $a^{\alpha/\beta}$.

Operația *III*, prin care se înmulțește $a^{\alpha/\beta}$ cu *b*, se execută urmărind verticala din diviziunea $a^{\alpha/\beta}$ de pe abscisă pînă la orizontala care trece prin diviziunea *b* (punctul *3*) de pe ordonată și coborînd pe linia oblică de 45° spre dreapta, pînă la axa absciselor, unde se citește rezultatul $a^{\alpha/\beta}\ b$ (punctul *4*).

Operația *IV*, prin care se ridică $(a^{\alpha/\beta}\ b)$ la puterea β se execută urmărind verticala din

*) Mc. Millen, E. L., Ind. Engng. Chem., *30*, 71, 1938.

diviziunea ($a^{\alpha/\beta}$ b) pînă la dreapta de pantă β (punctul *5*) şi citind rezultatul (a^{α} b^{β}) pe axa ordonatelor (punctul *6*).

Deoarece rezultatele intermediare nu interesează, operaţiile se execută după traseul liniei pline *0* — *6* din fig. 1.

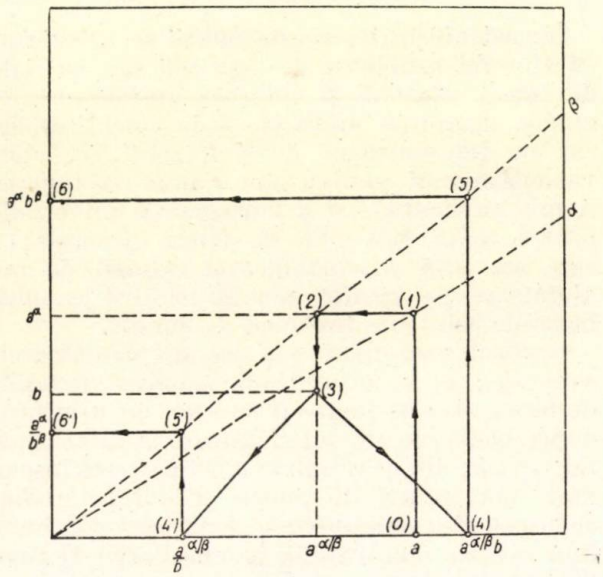


Fig. 1. Executarea calculului a^{α} b^{β} (linia $0-1-2-3-4-5-6$) şi a calculului a^{α}/b^{β} (linia $0-1-2-3-4'-5'-6''$).

Din punctul *5* se poate continua înmulţirea cu factorul următor c^{γ}, aşa cum s-a executat înmulţirea cu factorul b^{β}, plecînd din punctul *1*.

Pentru executarea unei împărţiri de forma (a^{α}/b^{β}), se procedează în acelaşi mod ca la înmulţire, cu deosebirea că în loc de a aduna logaritmul factorului b coborînd pe linia oblică spre dreapta, se scade logaritmul factorului b, coborînd pe linia oblică spre stînga. În fig. 1, linia *0* — *6'* reprezintă operaţiile grafice pentru calculul expresiei (a^{α}/b^{β}).

Operaţiile de înmulţire şi de împărţire sînt continuate în acelaşi mod, oricîţi factori ar avea funcţia de calculat.

Construcţia graficului. Graficul are următoarele liniaturi (fig. 2):

— liniatura logaritmică verticală;
— liniatura logaritmică orizontală;
— liniatura oblică la 45°;
— liniatura oblică la 135°;
— liniatura radială formată din drepte trecînd prin originea axelor de coordonate şi avînd pante diferite, indicate de cifrele notate pe marginile din dreapta şi de sus ale graficului.

Folosirea graficului. În fig. 1 s-a arătat principiul de folosire a graficului. Dacă factorii $a, b, c \ldots m, n, p \ldots$ ar avea valori oarecare, axele de coordonate ale graficului ar trebui să fie divizate în mai multe unităţi logaritmice. De asemenea, pentru a lucra cu orice exponenţi, liniatura radială ar trebui să corespundă la toate pantele posibile şi să treacă prin mai multe unităţi logaritmice. Într-o diagramă cu mai multe unităţi logaritmice, precizia de citire este mai mică.

Cu ajutorul următoarelor completări, se poate folosi diagrama din fig. 2 — cu o singură uni-

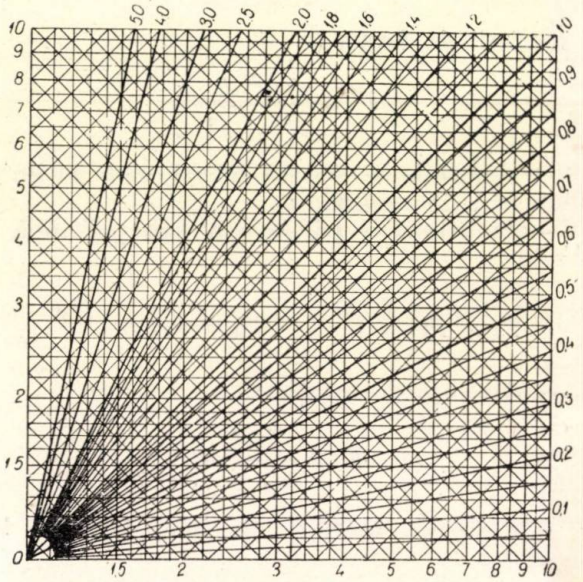


Fig. 2. Grafic pentru calculul funcţiilor de forma: a^{α} b^{β} c^{γ} $\ldots/m^{\mu}$ n^{ν} p^{π} ...

tate logaritmică pe axele de coordonate şi deci cu precizie maximă — fără restricţii asupra funcţiei iniţiale:

1. Se înlocuieşte funcţia iniţială cu funcţia identică:

$$F = 10^{\varkappa}\, 10^{\varkappa'}\, a'^{\alpha}\, b'^{\beta}\, c'^{\gamma} \ldots /m'^{\mu}\, n'^{\nu}\, p'^{\pi} \ldots$$

în care termenii $a, b, c, \ldots /m, n, p \ldots$ ai funcţiei iniţiale au fost înlocuiţi cu termenii $a', b', c' \ldots m', n', p' \ldots$ avînd valori între 1 şi 10, înmulţiţi cu 10 la o putere. Exponentul $\varkappa$ este partea întreagă a sumei puterilor lui 10, iar $\varkappa'$ este partea zecimală a acestei sume.

Exemplu:

$$195\,\frac{32{,}4^{0{,}8}}{0{,}52^{0{,}35}}\,0{,}01^{0{,}7} = 1{,}95\,\frac{3{,}24^{0{,}8}}{5{,}2^{0{,}35}}\;10^{0{,}75}\,10.$$

2. Operaţiile de ridicare la o putere supraunitară se înlocuiesc, dacă este nevoie, cu operaţii de forma:

$$a'^{\alpha} = a'^{\alpha'}\, a'\, a' \ldots\ldots$$

în care α' este partea zecimală a exponentului.

Exemplu:

$$7{,}25^{2{,}54} = 7{,}25^{0{,}54}\; 7{,}25\; 7{,}25$$

Această transformare nu este necesară pentru valori mici ale termenilor $a, b, c \ldots$ care pot

fi ridicate și la puteri supraunitare prin metoda obișnuită.

3. Ordinea în care se execută înmulțirile și împărțirile este ordinea crescîndă a exponenților $\alpha', \beta', \gamma', \ldots \mu', \nu', \eta', \ldots$ adică a părților fracționare ale exponenților.

4. Dacă la operația de înmulțire sau de împărțire, la coborîrea pe liniatura oblică, se întîlnește marginea din dreapta a graficului (la înmulțire) sau cea din stînga (la împărțire), din punctele de intersecție se urmărește orizontala pînă la marginea opusă și se continuă apoi coborîrea pe liniatura oblică pînă la axa absciselor. Se ține seamă de această schimbare adăugînd (în cazul înmulțirii) sau scăzînd (în cazul împărțirii) o unitate a exponentului $\varkappa$ al lui 10.

5. Operația finală este înmulțirea cu $10^{\varkappa'}$. Pentru aceasta, din ultimul punct se urmărește verticala pînă la întretăierea orizontalei care trece prin intersecția oblicei de pantă $\varkappa'$ cu latura din dreapta a graficului; apoi se urmărește liniatura oblică coborînd spre dreapta și se citește rezultatul final pe axa absciselor. Dacă la coborîrea pe linia oblică se întîlnește latura din dreapta, se citește rezultatul pe axa ordonatelor.

Exemplu general. Să se calculeze expresia:

$$195\,\frac{32{,}4^{0{,}8}}{5\,200^{0{,}35}} \qquad (2)$$

Se aduce expresia de calculat la forma identică:

$$\frac{1}{5{,}2^{0{,}35}}\,3{,}24^{0{,}8}\cdot 1{,}95\cdot 10^{0{,}75}\cdot 10$$

în care termenii sînt formați din cifre între 1 și 10 și se succed în ordinea crescîndă a exponenților; penultimul termen este 10 la o putere fracționară, iar ultimul termen este 10 la o putere întreagă.

Calculul grafic decurge în modul următor (fig. 3):

1. Din dreptul abscisei 5,2 (punctul *0*), neputînd urmări linia oblică spre stînga, se urmărește orizontala pînă la marginea din dreapta a graficului (punctul *1*).

2. Se coboară pe oblica spre stînga pînă la axa absciselor (punctul *2*). Prin operațiile *1* și *2* s-a realizat împărțirea 10 : 5,2.

3. Se urmărește verticala din punctul *2* pînă la intersecția ei cu oblica de pantă 0,35 (punctul *3*); ordonata punctului *3* reprezintă rezultatul operației $(10 : 5{,}2)^{0{,}35}$. Prin această operație s-a introdus factorul $10^{0{,}35}$, care va fi eliminat la operația *11*.

4. Se urmărește orizontala care trece prin punctul *3* pînă la intersecția cu oblica de pantă 0,8 (punctul *4*); abscisa reprezintă rezultatul operației $(10 : 5{,}2)^{0{,}35/0{,}8}$.

5. Se urmărește verticala care trece prin punctul *4* pînă la orizontala de ordonată 3,24 (punctul *5*).

6. Din punctul *5* se coboară pe oblica spre dreapta pînă la intersecția cu axa absciselor (punctul *6*); abscisa punctului *6* reprezintă rezultatul operației $(10 : 5{,}2)^{0{,}35/0{,}8}\cdot 3{,}24$.

7. Din punctul *6* se urmărește verticala pînă la intersecția cu linia de pantă 0,8 (punctul *7*); ordonata punctului *7* reprezintă rezultatul operației $(10 : 5{,}2)^{0{,}35}\cdot 3{,}24^{0{,}8}$.

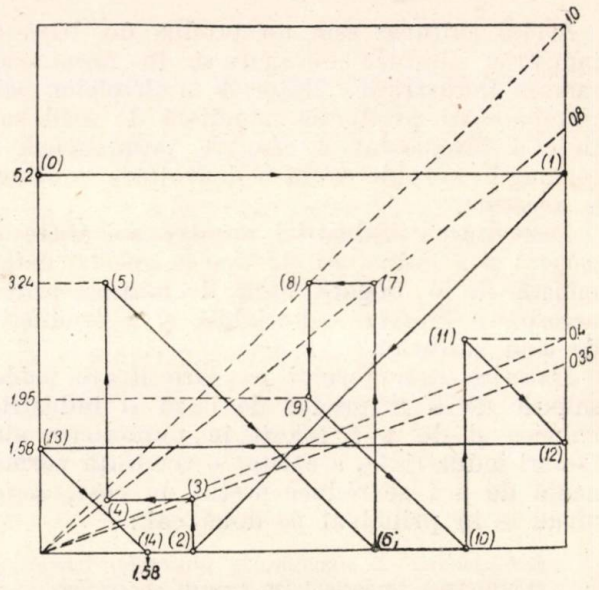


Fig. 3. Calculul grafic pentru expresia (2).

8. Din punctul *7* se urmărește orizontala pînă la intersecția cu oblica de pantă 1,0 (punctul *8*); abscisa acestui punct este egală cu ordonata punctului *7*.

9. Din punctul *8* se urmărește verticala pînă la intersecția cu orizontala de ordonată 1,95 (punctul *9*).

10. Din punctul *9* se coboară pe oblica spre dreapta pînă la intersecția cu axa absciselor (punctul *10*); abscisa punctului *10* reprezintă rezultatul operației $(10 : 5{,}2)^{0{,}35}\cdot 3{,}24^{0{,}8}\cdot 1{,}95$.

11. Din punctul *10* se urmărește verticala pînă la intersecția (punctul *11*) cu orizontala care trece prin punctul în care linia de pantă 0,4 = 0,75 — 0,35 întretaie marginea din dreapta a graficului.

12. Din punctul *11* se coboară pe oblica spre dreapta pînă la intersecția cu axa absciselor; în cazul acestui exemplu, oblica întretaie marginea din dreapta a graficului (punctul *12*) înainte de intersecția cu axa absciselor.

13. Din punctul *12* se urmărește orizontala pînă la intersecția cu latura din stînga a graficului (punctul *13*); prin această operație s-a introdus factorul 10^{-1} în expresia calculată.

14. Din punctul *13* se coboară pe oblica spre dreapta pînă la intersecția cu axa absciselor (punctul *14*); abscisa punctului *14* reprezintă rezultatul operației:

$$(10 : 5{,}2)^{0{,}35}\cdot 3{,}24^{0{,}8}\cdot 1{,}95\cdot 10^{0{,}4}\cdot 10^{-1} =$$
$$= 5{,}2^{0{,}35}\cdot 3{,}24^{0{,}8}\cdot 1{,}95\cdot 10^{0{,}75}\cdot 10^{-1} = 1{,}58$$

15. Rezultatul final se obține înmulțind rezultatul de mai sus cu 10^2:

$$195\,\frac{32{,}4^{0{,}8}}{5\,200^{0{,}35}} = 158.$$

Observație. Din grafic se vede că operațiile *13* și *14* pot fi evitate citind — ca rezultat — ordonata punctului *12*.

VALORIFICAREA CĂLDURII ÎN INDUSTRIA ACIDULUI SULFURIC *)

Ing. N. Popovici

Acidul sulfuric este un produs de bază al industriei chimice folosindu-se în numeroase ramuri industriale. Datorită multiplelor sale întrebuinţări producţia mondială de acid sulfuric a înregistrat o creştere permanentă şi tendinţele actuale arată o dezvoltare continuă a acestuia.

Dezvoltarea industriei noastre socialiste în general şi a industriei chimice în special, determinată de o bogată bază de materii prime, necesită o creştere apreciabilă şi a producţiei de acid sulfuric.

Datorită caracterului pe care îl are acidul sulfuric de a fi produs de bază al industriei chimice şi de a fi folosit în numeroase alte ramuri industriale, a existat o tendinţă permanentă de a i se reduce preţul de cost, acţionîndu-se în principal pe două căi :

— perfecţionarea şi simplificarea procesului tehnologic ;
— valorificarea importantelor resurse energetice, ce se dezvoltă în procesul de producţie a acidului sulfuric.

Faţă de necesităţile mereu crescînde de energie, problema valorificării resurselor energetice din diverse procese industriale şi în special din industria chimică capătă o importanţă deosebită.

Procesele de fabricare a acidului sulfuric din sulfuri, sulf şi hidrogen sulfurat sînt procese puternic exoterme, în care se pun în libertate în anumite faze tehnologice cantităţi importante de energie calorică ce poate fi parţial valorificată, fapt ce şi-a găsit deja o rezolvare tehnică industrială pe scară largă.

Faţă de specificul industriei noastre, problema valorificării căldurii din industria acidului sulfuric a fost limitată în a se trata numai pentru cazul fabricării acidului sulfuric din sulfuri (pirite, blende etc.), prin procedeul de contact.

Procesul tehnologic de preparare a acidului sulfuric din sulfuri prin procedeul de contact prezintă următoarele faze mai importante :

I. Depozitarea şi condiţionarea materiei prime.
II. Prăjirea sulfurilor.
III. Purificarea şi uscarea gazelor.
IV. Oxidarea, conversia sau cataliza.
V. Absorbţia gazelor cu producerea acidului sulfuric.

Din punct de vedere termo-energetic, fazele procesului tehnologic care au importanţă deosebită sînt II şi IV, respectiv prăjirea sulfurilor şi oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf.

Articolul este rezumatul referatului cu acelaşi titlu ce urmează a se prezenta la Consfătuirea Secţiei Energetice a Academiei R.P.R. *„Gospodărirea căldurii în industrie"*.

II. Prăjirea sulfurilor se realizează în cuptoare de construcţie diferită printr-o reacţie puternic exotermă, într-un flux continuu şi are loc la temperaturi între 450 şi 1 000°C, cu producere de gaze cu SO_2 cu un conţinut între 4,5 — 14% SO_2 (în volume). Obţinerea unor temperaturi convenabile în cuptoarele de prăjire pentru gazele cu SO_2 de 600°C, respectiv 900°C, se realizează în cele mai multe cazuri, funcţie de conţinutul de sulf din materia primă supusă prăjirii, prin îndepărtarea unei anumite cantităţi suplimentare de căldură din cuptor, ce se dezvoltă în timpul procesului de ardere. Gazele ieşite din cuptoarele de prăjire au fie 600 — 650°C în cazul cuptoarelor mecanice, fie 800 — 900°C cînd prăjirea are loc în pat fluidizat şi trebuie răcite la 400 — 430°C înainte de a intra în agregatul următor de purificare electrostatică uscată.

Ecuaţia generală de ardere a piritei (bisulfurii de fier) este următoarea :

$$4\,FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8\,SO_2 + 815\,200\ cal \qquad (1)$$

sau

$$6\,FeS_2 + 16\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 12\,SO_2 + 1\,163\,800\ cal. \qquad (2)$$

Luîndu-se în consideraţie reacţia (1) cu obţinerea oxidului feric, rezultă la arderea unui kg de pirită de 40% S 1 273 kcal.

IV. Reacţia de oxidare a bioxidului de sulf cu oxigenul din amestecul gazos se realizează printr-un proces catalitic, ce are loc cu degajarea unei cantităţi importante de energie calorică. Procesul de oxidare catalitică a gazelor cu SO_2 are loc între 440 şi 580°C în mai multe faze. În general gazele convertite părăsesc ultimul schimbător de căldură cu o temperatură de 180 — 200°C şi sînt răcite apoi la 100°C pentru a fi trecute în faza următoare a procesului tehnologic.

Reacţia de oxidare a SO_2 la SO_3 este următoarea :

$$SO_2\,(gaz) + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow SO_3\,(gaz) + 22\,600\ cal. \qquad (3)$$

Pentru obţinerea unui kg de acid sulfuric în procesul reacţiei de oxidare se degajă aproximativ 235 kcal.

Bilanţul termic pe faze al unei instalaţii de acid sulfuric ce lucrează după procedeul de contact, folosind ca materie primă o pirită cu

40% S și având o capacitate de 100 t H_2SO_4/24 h, respectiv 4,17 t/h, este următorul:

Varianta I

prăjirea în cuptoare mecanice în etaje

I. *Prăjirea*	kcal/h	%
Căldură degajată Q_T	5 190 000	
1. Pierderi	604 000	11,4
2. Cu cenușa evacuată din cuptor	296 000	5,5
3. Cu aerul de răcire	1 250 000	24,1
4. Cu gazele de ardere	3 040 000	59
II—III. *Răcirea și purificarea gazelor*		
1. Îndepărtarea din sistem prin radiații:	975 000	
2. Pierderi	360 000	
3. Cu acidul de spălare	1 510 000	
4. Cu gazele de ardere răcite	209 000	
IV. *Uscarea gazelor*		
Căldura de uscare ce intră în sistem	343 000	
1. Cu apa de răcire	300 000	
2. Cu gazele de ardere ce părăsesc uscarea	252 000	
V. *Cataliza gazelor*		
Căldura reacției de oxidare ce intră în sistem	960 000	
1. Pierderi de căldură	120 000	
2. Cu gazele convertite se antrenează	1 080 000	
— Îndepărtarea din sistem cu aerul de răcire a gazelor convertite	630 000	
— Cu gazele convertite, răcite	450 000	
VI. *Absorbția gazelor*		
Căldura de absorbție ce intră în sistem	760 000	
1. Pierderi de căldură	50 000	
2. Îndepărtare din sistem cu gazele reziduale	320 000	
3. Cu apa de răcire	830 000	

Din analiza comparativă a bilanțului termic a fazei de prăjire în cele două variante rezultă un avantaj net în favoarea sistemului de prăjire în pat fluidizat.

În cazul prăjirii în cuptoare mecanice, sub raportul posibilității valorificării căldurii degajate, se poate lua în considerație numai:

3. Căldura antrenată cu aerul de răcire a brațelor și axelor (16 000 Nm^3 cu 220°C) reprezentînd 1250 000 kcal, respectiv 24,1%.

4. Căldura antrenată cu gazele de ardere (16 300 Nm^3 cu 580°C) privind numai diferența de la 580°C la 400°C, întrucît gazele trebuie să ajungă la filtrele electrice cu 400°C, reprezentînd 970 000 kcal, respectiv 18%.

Pentru cazul prăjirii în cuptoare în pat fluidizat posibilitatea valorificării căldurii degajate în procesul de ardere este mult mai mare, luîndu-se în considerație următoarele valori:

Varianta II

prăjirea în cuptoare cu pat fluidizat tip B.A.S.F.

I. *Prăjirea*	kcal/h	%
Căldură degajată Q_T	5 190 000	
1. Pierderi	165 000	3,1
2. Cu cenușa evacuată din cuptor	495 000	9,4
3. Căldură disponibilă	1 960 000	37,5
4. Cu gazele de ardere	2 570 000	50
II—III. *Răcirea și purificarea gazelor*		
1. Îndepărtarea din sistem în cazanul recuperator	1 450 000	
2. Pierderi	200 000	
3. Cu acidul de spălare	800 000	
4. Cu gazele de ardere răcite	110 000	
IV. *Uscarea gazelor*		
Căldura de uscare ce intră în sistem	280 000	
Căldura aerului de diluare ce intră în sistem	50 000	
1. Cu apa de răcire	200 000	
2. Cu gazele de ardere ce părăsesc uscarea	240 000	

3. Căldura disponibilă ce apare în patul fluidizat, reprezentînd 1 960 000 kcal, respectiv 37,5%.

4. Căldura antrenată cu gazele de ardere (8 160 Nm^3 la 900°C) privind numai diferența de la 900°C la 400°C, întrucît gazele trebuie să ajungă în filtrele electrice cu 400°C, reprezentînd 1 450 000 kcal, respectiv 28%.

În cazul prăjirii în cuptoare mecanice cu etaje, studiindu-se tehnico-economic posibilitatea valorificării căldurii antrenate cu gazele de ardere s-a ajuns la concluzia că datorită diferenței de potențial termic redus a gazelor în care s-ar face recuperarea căldurii, în comparație cu dificultățile tehnice de realizare a acesteia, valorificarea acestei energii nu prezintă un interes practic. În cazul prăjirii în cuptoare mecanice toate studiile și încercările practice de valorificare a energiei termice ce se dezvoltă prin procesul de ardere s-au limitat la valorificarea parțială a căldurii antrenată cu aerul de răcire a brațelor și axelor, reprezentînd numai circa 24,1% din totalul căldurii degajată în cuptor.

Un studiu întocmit de IPROCHIM pentru una din fabricile noastre de acid sulfuric, luînd în considerație concluziile tehnico-economice privind valorificarea căldurii la prăjirea sulfurilor în cuptoare mecanice, la care au ajuns

unele instituții de specialitate din străinătate, stabilește următoarele :

Căldura antrenată cu aerul de răcire a brațelor și axelor cuptoarelor mecanice poate fi valorificată parțial sub formă de aer cald, cu scopul încălzirii și ventilării unor hale învecinate avînd deci aplicare practică numai în perioada rece a anului, sau sub formă de apă caldă pentru scopuri industriale sau sociale cu caracter permanent.

Indicii tehnico-economici ce s-ar putea obține într-o instalație de acid sulfuric utilată cu patru cuptoare mecanice tip Lurgi cu nouă etaje, prin montarea unor agregate de valorificare a căldurii aerului de răcire a brațelor și axelor sînt următorii :

Nr. crt.	Indici	Unitatea de măsură	Valorificare ca:	
			Aer cald	Apă caldă
1	Investiție totală	unități	28 650	45 800
2	Căldură valorificată	kcal/h	656 000	304 000
3	Energie electrică consumată	kW/h	40	23,5
4	Abur posibil a fi economisit	t/an	2 650	7 500
5	Investiție specifică pe tona de abur economisit	unități t/abur	10,8	6,1
6	Valoarea aburului economisit	unități/an	9 000	25 500

Dintr-o analiză mai completă rezultă că soluția cu recuperarea căldurii sub formă de apă caldă este mai avantajoasă, cu condiția că există o armonizare perfectă între producere și consumul de apă caldă.

În cazul cuptoarelor mecanice cu etaje, singura realizare practică cu privire la valorificarea căldurii, dezvoltată prin procesul de ardere a piritelor, este numai aceea antrenată cu aerul de răcire a axelor și brațelor, sub formă de aer cald sau apă caldă, în proporție de numai 14—15% din totalul căldurii degajate, corespunzător la circa 174 kcal/1 kg H_2SO_4, față de 1 210 kcal/1 kg H_2SO_4 cît rezultă prin arderea piritei de 40% S.

O valorificare mai substanțială a importantelor cantități de căldură degajate în procesul de ardere a piritelor a devenit posibilă numai prin schimbarea radicală a sistemului de prăjire, prin aplicarea arderii în suspensie sau în pat fluidizat.

O caracteristică comună a acestor tipuri noi de cuptoare este aceea a regimului termic ridicat în care lucrează (750—1000°C) și a unei încărcări calorice, incomparabil mai mari ca la cuptoarele mecanice pe unitatea de suprafață de cuptor.

Cantitatea de sulf ars din minereu pe m^2 de cuptor exprimat în kg sulf pe zi este următoarea :

— cuptor cu etaje	80	kg/m^2
— cuptor cu ardere în suspensie	1 100	”
— cuptor cu ardere în pat fluidizat tip B. A. S. F.	9 600	”

Aceste condiții precizează posibilitatea de valorificare a căldurii excedentare, ce rezultă din procesul de ardere, în condiții mult mai avantajoase decît la cuptoarele mecanice cu etaje.

La aceste tipuri de cuptoare excedentul de energie calorică ce se dezvoltă în timpul prăjirii se îndepărtează din sistem atît în cuptor cît și din gazele cu SO_2 ce părăsesc cuptorul, fiind trecute printr-un cazan recuperator, ajungînd la o temperatură de circa 400°C.

La cuptoarele de ardere în suspensie de tipul Nichols-Fremann se poate realiza ca aproximativ 70% din căldura degajată în procesul de ardere să fie valorificată sub formă de aburi. Într-o instalație de acest gen, avînd o capacitate de 5,8 t H_2SO_4/h, se obțin circa 8 t abur saturat de 8 at, respectiv un indice de 1,4 t abur/1 t H_2SO_4.

Datorită unor condiții tehnice dificile de exploatare a cuptoarelor de ardere în suspensie și unor dificultăți în funcționarea cazanelor recuperatoare ce se creează prin depuneri abundente de praf pe suprafața țevilor fierbătoare, prăjirea în suspensie nu a căpătat o extindere prea mare și s-a limitat în special la cîteva țări : S.U.A., Franța și C.S.R.

Procedeul de prăjire a sulfurilor în pat fluidizat realizat industrial, în 1952, a înregistrat o dezvoltare continuă, existînd tendința în multe țări de înlocuire integrală a cuptoarelor mecanice cu agregate noi de prăjire în pat fluidizat.

Din bilanțul termic al unei instalații de prăjire de 100 t H_2SO_4/zi ce lucrează cu pirită cu 40% S rezultă că trebuie îndepărtată din patul fluidizat o cantitate apreciabilă de căldură reprezentînd circa 1 960 000 kcal/h, iar din gazele de ardere, circa 1 450 000 kcal/h.

Îndepărtarea căldurii excedentare din patul fludizat se poate realiza în două moduri : sau prin montarea unor suprafețe schimbătoare de căldură în pat ce lucrează cu un coeficient de transfer foarte bun, de 250—300 kcal/m^2 °C—h, sau prin introducerea unei anumite cantități de apă, direct în cuptor, care preia căldura prin evaporare și se antrenează cu gazele de ardere. Din punctul de vedere al recuperării căldurii, prima soluție este mai avantajoasă.

Valorificarea parțială a căldurii antrenată cu gaze se realizează în cazane recuperatoare ce se montează în imediata apropiere a cuptorului de prăjire. Cuptoarele recuperatoare realizate pînă acum sînt în general de tip La Mont, avînd însă o construcție specială adaptată la condițiile specifice de funcționare. Datorită cantităților importante de praf ce se antrenează cu gazele, există tendința unor depuneri apreciabile ale acestor prafuri pe suprafața cazanului recuperator. Pentru eliminarea efectului negativ al depunerii prafurilor pe țevile cazanului s-a creat posibilitatea de circulație a gazelor

paralel cu fasciculele de țevi și s-a asigurat curățirea acestora din timp în timp prin scuturare mecanică și prin suflare cu aer comprimat.

În toate instalațiile moderne sistemul de valorificare a căldurii într-un agregat de prăjire în pat fluidizat este unic, cuprinzînd suprafața schimbătoare de căldură din pat și elementele recuperatoare din cazan. În general, valorificarea căldurii se face numai sub formă de energie electrică, aburul produs fiind trecut într-o turbină cu condensație sau sub formă de energie electrică și abur de joasă presiune, folosindu-se turbine cu contrapresiune. În unele cazuri speciale, ca de exemplu în fabricile de celuloză, energia calorică se valorifică uneori numai sub formă de abur de joasă presiune pentru necesități tehnologice.

În sistemul de prăjire în pat fluidizat s-a reușit să se valorifice cantități apreciabile de căldură sub formă de abur de 40—45 at în proporție de 1 — 1,5 t abur/1 t pirită cu 42 — 45% S.

Fabricile moderne de acid sulfuric au devenit, prin valorificarea căldurii de la secția de prăjire, surse de energie. Astfel, o instalație modernă de acid sulfuric cu o capacitate de 100 t H_2SO_4/24 h, avînd un consum specific de energie de 60 kW/t H_2SO_4, respectiv un necesar de 250 kW/h, produce în sistemul recuperator circa 630 kW/h, avînd un disponibil de aproximativ 380 kW/h. O consecință imediată a valorificării energiei calorice degajată în procesul de prăjire este reducerea prețului de cost a acidului sulfuric cu aproximativ 12—14%.

O serie întreagă de instalații moderne de acid sulfuric, utilate cu cuptoare de prăjire în pat fluidizat și cu agregate de valorificare a căldurii, ce funcționează de mai mulți ani în străinătate, dovedesc că această problemă și-a găsit o rezolvare practică satisfăcătoare.

La noi în țară se găsește în exploatare un cuptor de prăjire în pat fluidizat pentru blende care, în această primă perioadă de funcționare, nu a fost utilat cu agregate pentru valorificarea căldurii de ardere. De asemenea, într-o nouă uzină de acid sulfuric lucrînd cu pirite sărace, ce a intrat în funcțiune la sfîrșitul anului trecut, este prevăzut ca în scurt timp aceasta să intre în regim de funcționare normal, cînd valorificarea căldurii de ardere se va face sub formă de abur de 8 atü.

Apreciindu-se că industria noastră chimică ar produce circa 400 000 t H_2SO_4 anual, din care 50% din sulfuri cu 20—25% S și 50% din sulfuri cu 40—42% S, ar rezulta, în cazul utilării tuturor instalațiilor cu cuptoare de prăjire în pat fluidizat și agregate de valorificare a căldurii sub formă de energie electrică, o producție anuală de 46 000 000 kWh. Acest potențial energetic atît de important, la care se adaugă și avantajul că problema valorificării căldurii din procesul de ardere a sulfurilor și-a găsit o rezolvare practică satisfăcătoare, sînt considerente ce trebuie să determine o preocupare esențială pentru toate instituțiile noastre de specialitate, pentru a i se da și la noi atenția cuvenită, în vederea unei soluționări practice imediate.

Bibliografie

1. * * *, L'Industrie lourde Tchécoslovaque, nr. 9, 1957. La fabrication de l'acide sulfurique en Tchécoslovaquie, p. 3—13.
2. Ovsianicov A. V., Utilizarea aerului cald din axele cuptoarelor de pirită, în scopul alimentării cu căldură. Energetica industrială, nr. 4, 1954.
3. Fouconier A., Uzina de acid sulfuric centrală termică. Chimie et Industrie, vol. 6, nr. 3, 1952.
4. Ovsianicov A. V., Metodă de folosire a resurselor energetice secundare în industria de acid sulfuric. Din experiența în muncă a energeticienilor din industrie, nr. 3, 1949.
5. Krapukin B. A., Utilizarea căldurii rezultate la fabricarea acidului sulfuric. Probleme moderne de tehnologie chimică. Biblioteca romîno-sovietică, Seria Tehnică, nr. 40.
6. * * *, Evolution de la fabrication de l'acide sulfurique pendant les trente dernières années. L'Industrie Chimique, sept. 1954; noembrie 1954; februarie 1955; noiembrie 1955.
7. * * *, Practica prăjirii în pat fluidizat la Combinatul din UST — Enogorsk. Metale neferoase, nr. 2, 1957, p. 32—36.
8. Von Adolphi-Lenna G., Die Anwendung des Fliess-staubverfahrens. Chemie Technik, nr. 1, ianuarie 1954, p. 6—14.
9. Theurick E., Wirbelschichtröstung, Freiberger zinkblunden und Kiese. Neue Hütte, Heft 2/3, 1957.
10. * * *, SO_2 Heat Recovery at St. Lawrance Paper Mills Co. Heat Engineering, ianuarie 1939, p. 5—12.
11. * * *, Încălzirea halelor industriale de la UIC „Petru Poni" Valea Călugărească, Studiul tehnico-economic IPROCHIM, 1954.
12. Couselman T. B., Fluso solids roasting of sulphides, Mining congress journal, martie 1951, p. 30—34, și 53.
13. * * *, Prăjirea în pat fluidizat, Chintvetmet — IDT București, 1955, 70/2314.
14. Johannsen A. și Danz W., Despre metoda de prăjire în pat fluidizat la BASF, Chemie Ingenieur Technik, nr. 9, 1957.

GRAFITAREA ELECTROZILOR DE CĂRBUNE

Ing. D. Marino şi ing. M. Rappaport

Grafitizarea, uzual grafitarea, este una dintre cele mai importante faze din procesul tehnologic de fabricare a electrozilor. In sens fizic, grafitizarea este procesul de recristilizare termică a cărbunilor, adică trecerea de la o stare neorganizată la starea parţial organizată, cristalină, a grafitului.

In lucrarea de faţă, se urmăreşte a se arăta evoluţia noţiunii de grafitare şi a se da explicaţia fenomenului de recristalizare termică în lumina ultimelor cercetări, cu ajutorul röntgenogramelor, după care se vor menţiona realizările obţinute în ţara noastră în acest domeniu, trăgînd anumite concluzii care vor contribui la dezvoltarea industriei electrozilor de cărbune grafitat.

I

Ca efect al unei fericite îmbinări dintre observaţia practică şi munca de cercetare, spre sfîrşitul secolului trecut se naşte o nouă industrie cu nebănuite posibilităţi de dezvoltare, anume industria electrozilor de cărbune grafitat şi a grafitului artificial.

Deprez, în anul 1849, încălzind diferite sorturi de cărbune în arcul electric, obţine pentru prima oară grafit artificial. Această experienţă a dovedit că temperatura ridicată constituie factorul determinant în procesul de transformare a cărbunelui, aşa-zis amorf, în grafit (cărbune în stare de cristale cu reţea de simetrie exagonală cu distanţa dintre colţurile exagoanelor de 1,42 Å şi cu distanţa dintre planuri de 3,41 Å, planuri unite prin forţe slabe de tip Van der Waals).

Moissan a demonstrat definitiv acest fapt în anul 1891. Pînă la viitoarea industrie a cărbunelui grafitat era încă un pas mare, care s-a făcut totuşi prin observarea atentă a procesului de fabricare a carburii de siliciu, în care se obţinea grafit artificial în mod permanent. În cuptoarele de carbură de siliciu, la temperaturi peste 2 000 — 2100°C, are loc descompunerea carburii formate, siliciul volatilizîndu-se, iar carbonul rămînînd sub formă grafitică, adică în cristale identice cu cele ale grafitului natural.

Următor acestor observaţii, Acheson, în anul 1890, arată posibilitatea obţinerii grafitului artificial pornind direct de la cărbunele aşa-zis în stare amorfă, încălzind antracitul la temperaturi de peste 2 000°C, în cuptoare electrice cu rezistenţă de tipul celor în care se fabrică carbura de siliciu, tip Acheson [1].

După ani de încercări, Acheson obţine, în anul 1896, primul brevet de fabricare a electrozilor de cărbune grafitat pornind de la un amestec de material cărbunos granulat cu un liant pe bază de gudron de huilă pe care-l presează, îl coace, apoi îl expune la temperaturi de peste 2 000°C în cuptoare electrice, unde rezistenţa este constituită de însăşi şarja de material cărbunos, iar realizarea temperaturii ridicate se face prin efectul Joule-Lentz.

În anul 1897, s-a elaborat prima şarjă de grafitare a 1 000 kg electrozi amorfi şi primele 64 t de electrozi de cărbune grafitat.

O dată cu dezvoltarea producţiei de energie electrică, noul produs şi-a deschis orizonturi largi de folosinţă în cuptoarele electrice. Ca urmare a creşterii producţiei în industria oţelului electric şi, în special, în ultimii ani cînd s-au construit cuptoare cu arc de capacitate pînă la 145 t oţel turnat, necesitatea de electrozi a crescut proporţional, ajungînd să se producă astăzi electrozi de 1 200 mm diametru şi de peste 2 500 mm lungime, în greutate de circa 3 t [4].

În anul 1952 se elaborează prima şarjă de grafitare în noua uzină creată de regimul nostru de democraţie populară. Anii următori au fost ani de punere la punct a proceselor de producţie şi, în special, de formare a cadrelor de tehnicieni.

Cu sprijinul tehnic al Uniunii Sovietice şi prin munca de calitate a tinerelor cadre formate în uzină, s-au soluţionat o serie de probleme destul de grele, inerente, de altfel, unei industrii noi.

În cele ce urmează, vom încerca să tratăm unele probleme teoretice, vom expune succint realizările obţinute pînă în prezent şi vom menţiona unele studii intervenite în soluţionarea problemelor apărute în calea evoluţiei procesului de producţie.

II

Experienţele lui Deprez şi ale lui Moissan au condus la stabilirea primului factor, care determină transformarea cărbunelui amorf în stare cristalină de tip grafitic, anume acţiunea temperaturilor înalte.

Pe baza fenomenelor observate în procesul de fabricare a carburii de siliciu, s-a considerat că formarea grafitului la temperaturi de peste 2 100°C se datoreşte mai întîi unei reacţii de

formare a carburii şi apoi de disociere, după schema următoare :

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

$$Si + C \rightarrow SiC$$

$$SiC \longrightarrow Si + C \text{ (grafit)}.$$

Ideea a evoluat însă, ea căpătînd o formă mai rațională datorită lui Acheson care, în anul 1890, socotește că formarea grafitului s-ar datora unui proces de cataliză. Rolul catalitic este jucat de metalele ce se găsesc sub formă de oxizi în cenușa cărbunilor. Acești oxizi, la temperaturi de peste 1 500°C, în prezența carbonului, se reduc dînd naștere la carburi. La rîndul lor, carburile formate se disociază la temperaturi de peste 2 000°C, metalul volatilizîndu-se, carbonul rămînînd sub formă grafitică. Metalul volatilizat trece apoi în zone „mai reci" și se condensează pentru ca, ulterior, în condiții identice cu cele de mai înainte, să se repete procesul de formare și apoi de disociere a carburilor. Teoria emisă de Acheson consideră astfel că, datorită acțiunilor catalitice ale metalelor conținute în cenușa cărbunelui, reacțiile arătate mai sus capătă un caracter de continuitate. Acheson indică și punctele de bază ale teoriei sale, și anume :

a) grafitarea are loc cu atît mai greu cu cît conținutul în cenușă al cărbunelui supus grafitării este mai scăzut, și invers ;

b) randamentul în grafit crește o dată cu procentajul de impurități (cenușă) în cărbunele supus grafitării.

Dacă procesul tehnologic de fabricare a cărbunelui grafitat indicat de Acheson are perfectă valabilitate pînă în zilele noastre, teoria sa asupra procesului de grafitare — problema cheie a procesului său tehnologic — a trebuit însă să cedeze locul altor teorii, bazate pe observațiile făcute cu ocazia studiilor pentru stabilirea legilor privind recristalizările termice.

Ceea ce rămîne totuși valabil din toate teoriile dezvoltate, înainte și după Acheson, este faptul recunoscut de toți observatorii, anume că temperatura de peste 2 100°C constituie un factor determinant al procesului de grafitare al cărbunelui amorf.

Legile recristalizării termice studiate de Tamman au fost aplicate procesului de grafitare, de către Veselovschi. Ideea fundamentală a teoriei constă în a socoti că materia primă, universal admisă, pentru fabricarea electrozilor de cărbune grafitat, anume cocsul de petrol, conține grupe cristaline de tipul grafitului, alături de cărbune neorganizat, intim legate unele de altele. Creșterea nucleelor cristaline și organizarea cristalină a cărbunelului amorf au loc sub acțiunea temperaturii și se supun următoarelor legi :

a) Fenomenul de recristalizare începe la anumite temperaturi specifice fiecărui corp policristalin.

b) Creșterea cristalelor depinde exclusiv de temperatură.

c) Creșterea temperaturii activează energia superficială care constituie forța activă de creștere a cristalelor.

d) Temperatura de recristalizare este în funcție de structura și de gradul de dispersiune a cristalelor.

e) Creșterea temperaturii este necesară continuării recristalizării prin eliminarea impurităților conținute în cenușă și care, odată eliminate, măresc posibilitățile spațiale de dezvoltare a cristalelor.

f) Creșterea și apariția de noi cristale depind de orientarea cristalelor și de raportul spațial în care se găsesc în constituția cărbunelui neorganizat.

Punctul *c*) ne explică capacitatățile de grafitare, care sînt funcție de temperatură și de timpul de tratare termică specifice fiecărui cărbune în parte, iar punctul *e*) dă o oarecare valabilitate vechii teorii a lui Acheson, în sensul că „fenomenul catalitic" conduce la realizarea recristalizării termice fiind totuși un proces ajutător, dar nu esențial.

Enunțarea legilor de mai sus se pare că a fost stabilită mai mult pe baza unor științe experimentale la acea vreme (1930 — 1935) [1].

Dezvoltarea studiilor röntgenografice a deschis posibilități noi de interpretare a fenomenelor de recristalizare termică a grafitului din cocsul de petrol supus tratamentelor termice la fabricarea electrozilor de cărbune grafitat.

În fazele de fabricare a electrozilor de cărbune grafitat, și anume : degazeificarea cocsului, coacerea electrozilor presați, grafitarea electrozilor copți, faze exclusiv termice, are loc, în trepte termice, o serie de transformări cristaline :

1. În urma degazeificării, operație care se realizează la o temperatură de 1 100—1 150°C, apare primul fenomen de transformare a stării cocsului : cristalele asemănătoare celor din grafit încep să capete o orientare. Faptul este demonstrat de spectrul de difracție a razelor X ; reflecțiile difuze în cazul cocsului brut încep a se accentua și, în plus, apar reflecții de ordin superior.

2. Faza de coacere are drept scop cocsificarea liantului și de a forma cu granulele de cocs de petrol un monolit cu caracteristici fizico-chimice unitare și continue. Acest proces are loc la temperatura de 950°C (în materialul supus coacerii). Cocsul de petrol nu ar mai trebui să sufere schimbări structurale, deoarece temperatura de regim se găsește sub limita atinsă la faza precedentă, dar analiza spectrului de difracție arată o accentuare a reflecțiilor apărute în faza de degazeificare și chiar o lărgire a spectrului.

O explicație a acestui fenomen ar fi că liantul, după ce s-a cocsificat și el, dă un reziduu de cocsificare format din carbonul de cocsificare, care joacă rolul de cimentare a granulelor de cocs de petrol și din carbonul liber, care constituie un supliment de granulație fină. Cele două categorii de carbon suferă un proces de recristalizare termică, ajungînd la starea cocsului de petrol deja încălzit în faza degazeificării, la 1 150°C.

Explicaţia este necesară, dar, se pare, insuficientă, ceea ce ne conduce să admitem un nou parametru care determină recristalizarea termică. Acest nou parametru este factorul „timp". S-a constatat, într-adevăr, că la anumite temperaturi, fenomenul de recristalizare termică este cu atît mai pronunţat cu cît materialul cărbune este supus mai mult timp la acţiunea de încălzire. Din experienţă, s-a mai constatat că acest parametru trebuie să aibă însă o anumită limită.

3. Faza de grafitare este procesul termic în care temperatura se ridică la 2 400 — 2 600°C şi are loc cea mai mare parte din procesul de recristalizare termică. Într-adevăr, röntgenograma arată la electrodul grafitat o accentuare a reflecţiilor apărute anterior şi o foarte mare lărgire a spectrului prin apariţia de reflecţii de ordin superior.

Prin analiza röntgenografică se pune în evidenţă evoluţia sistemului cristalin, în funcţie de creşterea temperaturii de regim. O dată cu ridicarea temperaturii (de la 1 600°C în sus) are loc şi eliminarea impurităţilor conţinute în cenuşă. În urma acestui fapt, posibilităţile evolutive ale recristalizării cresc prin micşorarea distanţelor dintre planurile diferitelor cristale [4].

După unii autori [3] complexul fenomenelor de recristalizare termică s-ar explica astfel:

Se admite că materia primă de bază, cocsul de petrol în stare brută, este formată din doi constituenţi:

1. Un element de bază — constituentul *A* — format din particule de rază sensibil constantă de ordinul a cîţiva angströmi, orientate într-un fel oarecare. Se deduce din anomaliile observate în radiograme că cocsul este format din particule de C_{12} neorientate (două exagoane de tip benzenic distanţate la 3,4 Å) foarte legate de atomi sau radicali de carbon, provenind din cracarea asfalturilor. Cocsul apare astfel ca un fel de „materie plastică" tridimensională.

O porţiune de particulă privită de sus s-ar prezenta astfel:

— inelul de tip (*1*) este un inel marginal;
— inelul de tip (*2*) este un inel intermediar;
— inelul de tip (*3*) constituie inelul central;
— inelele de tipul (*1*) şi (*2*) sînt inele legate în două plane identice suprapuse la o distanţă de 3,4 Å, punctele din colţurile inelelor indicînd legăturile dintre cele două planuri.

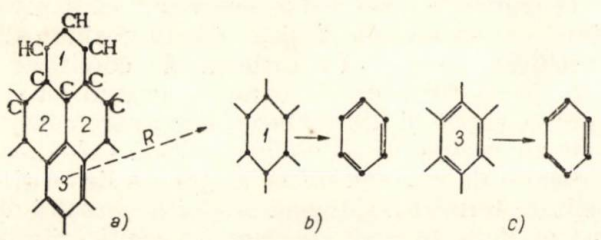


Fig. 1 a. Fig. 1 b. Fig. 1 c.

Numărul de inele este în raport cu raza *R*, caracteristică fiecărui sort de cărbune în parte, distanţa dintre vîrfurile exagoanelor este constant egală cu 1,42 Å, iar dispunerile inelelor se fac simetric în jurul inelului central.

Prin încălzire, structura particulelor ce formează constituentul „*A*" se modifică şi aceasta are loc în acelaşi fel după cum se arată mai jos (fig. 1, b şi c).

După cum se observă, inelele nou născute sînt de tipul celor conţinute de grafitul natural. Fenomenul are loc cu degajare de hidrogen.

2. Al doilea constituent „*B*" este format din materiile volatile conţinute de cocsul de petrol (radicali de hidrocarburi) care dispar pe măsură ce temperatura de încălzire creşte. Ruptura punţilor dintre particule, precum şi ruptura particulelor ca atare, explică, în final, degajarea de hidrogen.

În lumina celor de mai sus, se constată că drumul în obţinerea grafitului artificial, în speţă a electrozilor de cărbune grafitat, este un proces ce se realizează într-un mers continuu, prin supunerea materialului cărbune la acţiunea temperaturii, pornind de la cea ambiantă şi ajungînd la 2 400 — 2 600°C, temperatură la care procesul de recristalizare termică poate fi considerat ca încheiat.

Procesul tehnologic clasic de fabricare a electrozilor de cărbune grafitat comportă o serie de faze a căror succesiune are logica impusă de necesităţile de uzinare în care se urmăreşte scopul final, şi anume obţinerea unui cărbune grafitat fasonat. Firul logic al fenomenului însuşi de recristalizare termică a cărbunelui amorf în formă grafitică — ţinînd seama de succesiunea în care trebuie să se aplice încălzirea — nu este bine urmat. Aceasta se datoreşte poate chiar faptului că teoria procesului de transformare urmărit s-a stabilit ulterior aplicării tehnologiei. Astăzi, se dispune de procese tehnologice mult evoluate, în care s-a ţinut seama de logica impusă de teorie şi în care diversele faze termice sînt unificate:

a) Folosirea încălzirii electrice la faza de coacere în metoda unificată a procesului de coacere cu cel de grafitare.

b) Procesele termice — degazeificarea, coacerea, grafitarea — sînt cuprinse toate într-o fază unică [7].

În felul acesta, se urmează tocmai firul călăuzitor de transformare a cărbunelui neorganizat în cărbune grafitat printr-un proces termic unic, esenţa procesului de fabricare a electrozilor de cărbune grafitat.

Considerăm că ar fi folositor pentru industrie dacă un institut de specialitate ar continua cercetările în acest domeniu, aducînd lumină şi o lămurire în plus asupra unor probleme termice atît de interesante şi cu importanţă deosebită pentru anumite industrii de bază.

III. Cuptorul de grafitare şi procesul tehnologic de grafitare

Uzina „Carbochim", prima uzină romînească producătoare de electrozi grafitaţi, construită în anii de democraţie populară, a fost prevăzută cu cuptoare de dimensiunile şi capacităţile impuse de sursa de alimentare cu energie electrică disponibilă în acel timp. Prin acţiunile întreprinse de colectivul uzinei în vederea măririi indicelui de utilizare şi de reducere a consumului specific de energie electrică, s-a construit un cuptor de 30—35 t capacitate, care dă rezultate mult mai bune.

Problema cuptorului de grafitare rămîne mai departe să constituie o problemă complexă, deoarece dimensiunile lui depind de o serie de factori, ca : volumul producţiei, ritmicitatea ei, ansamblul fluxului tehnologic şi, în sfîrşit, sursa de curent.

În expunerea de mai jos nu se vor atinge decît tangenţial problemele în legătură cu procesul tehnologic de fabricare a electrozilor grafitaţi, în schimb se va insista asupra fazei de grafitare.

Cuptorul de grafitare nou construit şi funcţionînd în cadrul uzinei „Carbochim" prezintă o serie de particularităţi originale, în bună parte, datorită experienţei acumulate de colectivul de ingineri şi tehnicieni ai uzinei, precum şi datorită diverselor raţionalizări aplicate pe această linie.

Electrozii de capete — conducători ai curentului la cuptor — sînt formaţi dintr-un grup de nouă bucăţi electrozi grafitaţi, de tip siderurgic, echidistanţaţi. Răcirea lor se face cu jet direct de apă, ceea ce face ca electrozii să nu se încălzească la mai mult de 80°C. Depunerea de crustă este minimă deoarece apa de răcire are o duritate $D_T = 7°$ germ. Experienţa a arătat că secţiunea totală a electrozilor de capete trebuie astfel aleasă încît ei să nu fie supuşi la densităţi de curent mai mari de circa 12 — 13 A/cm². Protejarea exterioară a zidăriei de capete de apa de răcire, care se scurge de pe electrozi, se face cu o tencuială refractară cu coeficient de dilatare sensibil egal cu cel al zidăriei refractare. Protejarea interioară a zidăriei de capete se face printr-o înzidire în jurul electrozilor de capete a unor calupuri de pastă de electrozi coaptă, prinse într-un mortar refractar. Astfel echipate, capetele cuptorului de grafitare durează circa 30 — 35 şarje.

Materialul de termoizolare din interiorul zidăriei cuptorului este format din siloxicon, subprodus de la fabricarea carburii de siliciu. Acest material, chiar după prima şarjă, formează un bloc masiv ceea ce face ca termoizolarea laterală şi de pe vatra cuptorului să nu mai fie necesar a fi refăcută de la şarjă la şarjă, aşa cum se petrece la uzinele din străinătate unde se foloseşte un amestec de antracit cu nisip cuarţos.

Pe de altă parte, folosirea siloxiconului ca material termoizolant a permis construirea pereţilor laterali ficşi, care nu necesită nici o reparaţie. De asemenea, folosirea siloxiconului ca material de termoizolare la vatră conduce la o viaţă îndelungată, de circa 100 — 120 şarje.

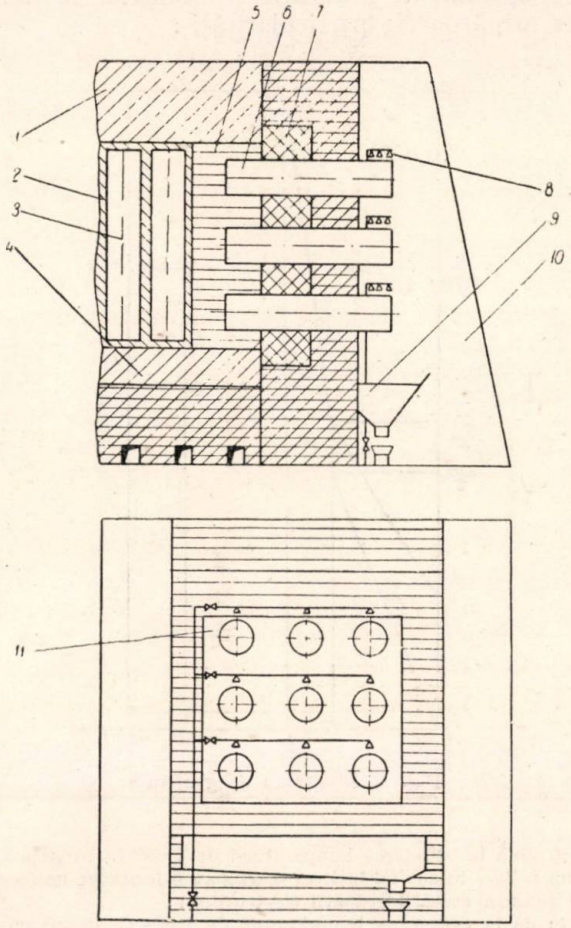


Fig. 2 :

1 — siloxicon (termoizolare superioară); *2* — cocs de petrol material de împachetat); *3* — electrozi (şarje de grafitat); *4* — siloxicon (termoizolare inferioară); *5* — grafit; *6* — electrozi de capete; *7* — cărămizi carbonice; *8* — sistem de răcire a electrozilor; *9* — chiuvetă; *10* — contraforţi; *11* — tencuială refractară.

Tot datorită folosirii siloxiconului ca material de termoizolare, manopera se reduce la circa 6 ore-om/t electrod, încărcat sau descărcat, în cazul mecanizării manipulării electrozilor la încărcare şi descărcare, prin utilizarea podului rulant. În cazul acesta, manopera se compune numai din manipularea şi pregătirea materialului de împachetare, manipularea (încărcarea şi aşezarea sau descărcarea) electrozilor, aşezarea sau scoaterea termoizolării de la partea superioară, numai din dreptul electrozilor.

Ca material de împachetare a electrozilor se foloseşte, cu bune rezultate, cocs de petrol granulat (5 — 15 mm).

Sursa de curent o constituie convertizorii de tip B.B.C., al căror randament este însă sub

realizările altor tipuri de surse de curent, după cum vom vedea mai departe.

Transportul energiei electrice de alimentare a cuptorului de grafitare se face printr-un pachet de bare de cupru de 100 × 10 mm lucrînd cu densităţi maxime de curent de 1,6 — 1,7 A/mm².

Diagrama de grafitare prezentată în fig. 2 are următoarele particularităţi :

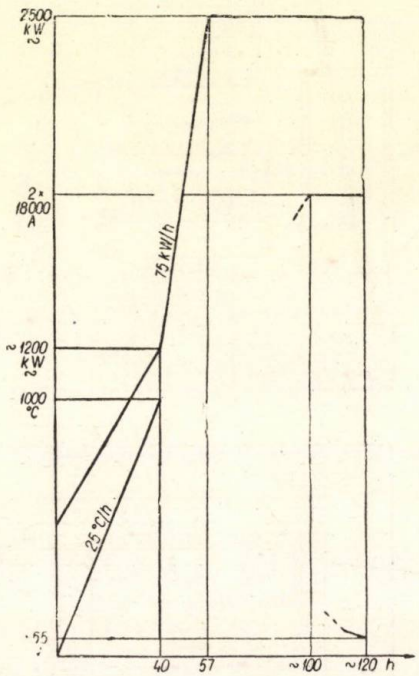


Fig. 3. Diagrama de grafitare.

a) pînă la atingerea temperaturii de 1 000°C, urcarea sarcinii se face în aşa fel încît să se asigure o încălzire uniformă, în vederea evitării crăpării electrozilor ;

b) de la atingerea temperaturii de 1 000°C, diagrama de grafitare are ca unic parametru sarcina electrică în curent alternativ de alimentare a grupului convertizor ;

c) la finele şarjei, trebuie să se realizeze o cădere de tensiune în şarjă, la cel puţin 2,2—2,2 V/m liniar de şarjă (rezistenţă) ; aceasta, de altfel, corespunde realizării cu circa 10—20 ore înainte de finele timpului de grafitare, a unei densităţi de curent în şarjă de circa 1,8 A/cm².

Rezultatele obţinute într-un astfel de cuptor şi în condiţiile arătate, într-o operaţie exclusiv de grafitare, sînt următoarele :

— consum specific de energie electrică pe tona de electrozi grafitaţi	8 890 kWh
— rebuturi	1,28 %
— pierderi prin grafitare	6,41 %

— consum specific : 1 083 kg electrozi copţi/tona de electrozi grafitaţi.

Gradul de grafitare, adică rezistivitatea electrică medie : ohmi/mm²/m, după cum urmează :

ohmi/mm²/m	7	7 ... 8	8 ... 9	9 ... 10	10...11	în funcţie de
%	4	42	37	15	2	

puterea, respectiv curentul, aplicat la bornele cuptorului.

Cenuşă	0,87 %
Rezistenţă la compresiune, circa	200 kg/cm²
Greutate specifică reală	2,18 g/cm³
Greutate specifică aparentă	1,54 g/cm³
Porozitate	29,35 %
Temperatura de oxidare	560°C.

La şarja respectivă s-a obţinut un bilanţ energetic după cum urmează :

			%
I. *Intrări*			
Energie electrică			100,00
II. *Ieşiri*			
A. Pierderi de energie electrică prin bare			2,11
B. Pierderi prin apa de răcire a electrozilor de capete			0,01
C. Pierderi de energie prin electrozii de capete			0,33
D. Pierderi prin conductivitate :			
la partea superioară		3,14	
la părţile laterale prin siloxicon	7,85		
prin cărămida şamot	3,32	11,17	
la capete		2,21	
la vatră		3,70	20,22
E. Pierderi prin radiaţie :			
la partea superioară	3,50		
la părţile laterale	3,68		7,18
			29,85

Analiza bilanţului energetic ne permite să tragem o serie de concluzii foarte judicioase în vederea reducerii consumului specific de energie electrică.

1. În calculul bilanţului s-a luat în consideraţie numai cantitatea de energie electrică care a intrat în cuptor. În realitate, consumul total de energie electrică este mai mare deoarece grupurile convertizoare consumă şi ele o cantitate de energie electrică necesară acţionării motorului de excitaţie şi a motoarelor de la ventilatoare. Acest consum de energie reprezintă circa 0,4% din totalul consumului ceea ce — în cazul nostru — totalizează circa 36 kWh/t electrozi grafitaţi. În consecinţă, consumul real la cuptor este de 8 854 kWh/t electrozi grafitaţi.

2. Randamentul grupurilor convertizoare este de maximum 90% şi, în consecinţă, consumul specific de energie electrică este mărit astfel cu 889 kWh/t electrozi grafitaţi.

Faptul, deci, că se utilizează drept sursă de energie electrică convertizori de tipul de mai sus, face ca totalul de energie electrică consumată în mod suplimentar să fie de 925 kWh/t electrod grafitat.

3. Pierderile de energie prin bare pot fi, de asemenea, reduse cu circa 2% prin folosirea de transformatori în imediata apropiere a cuptoarelor de grafitare.

4. Prin mărirea grosimii termoizolaţiei superioare şi prin modificări constructive aduse pereţilor laterali, apreciem că pierderile totale prin

conductivitate şi radiaţie se vor putea reduce cu circa 2%, ceea ce face, în total, 180 kWh/t.

Astfel, posibilităţile de reducere a consumului specific de energie electrică ar fi, prin înlocuirea convertizorilor cu transformatori şi prin ameliorări aduse termoizolaţiei, de circa 1 100 kWh/t electrozi grafitaţi. În acest caz, reducerile ar duce la un consum real de circa 7 790 kWh/t electrozi grafitaţi.

5. Faptul că furnizorul de energie electrică nu poate satisface sarcinile de vîrf în permanenţă, face să apară un consum suplimentar de energie, datorită reducerilor de sarcină, aşa cum se constată din analiza diagramelor din practica uzinală. Aceste reduceri de sarcină sînt destul de frecvente la sarcina maximă folosită şi, astfel, în cazul analizat, ele se cifrează printr-o majorare a consumului de energie, respectiv prin majorarea consumului specific de energie electrică, cu minimum 5%.

Aceasta înseamnă însă circa 450 kWh/t electrod grafitat şi consumul real ar fi trebuit să fie deci 8 440 kWh/t.

Socotind, în rezumat, posibilităţile de reducere totale arătate mai sus, consumul specific de energie electrică s-ar putea reduce cu 1 550 kWh/t electrod grafitat.

Rentabilitatea procesului de fabricaţie

1. *Consumurile specifice de semifabricat.* Rentabilitatea procesului normal de fabricare poate fi analizată cel mai judicios socotind consumurile specifice din fazele de coacere şi de grafitare, adică tone electrozi presaţi/tona electrod grafitat.

În faza de coacere, prin ameliorările aduse procesului, s-a ajuns la următoarele realizări medii :

— rebuturi	3,4%
— pierderi prin coacere	9,2%
— consum specific	1 145 kg electrozi presaţi/t electrod copt.

În faza de grafitare, avem realizările arătate mai sus.

Deci, consumul specific pe ambele faze va fi de 1 240 kg electrozi presaţi/t electrozi grafitaţi.

2. *Consumurile de energie calorică folosită pentru fazele de coacere şi grafitare.* În faza de coacere avem, conform diagramelor uzinale, un consum specific caloric de 5 570 000 kcal/t electrod copt. Pentru cantitatea de electrozi copţi necesară obţinerii unei tone de electrozi grafitaţi, sînt deci necesare :

$$5\,570\,000 \times 1\,083 = 6\,032\,000 \text{ kcal.}$$

În faza de grafitare, la un consum specific de energie electrică, de 8 000 kWh/t electrozi grafitaţi, corespunde un consum caloric de 6 880 000 kcal/t electrozi grafitaţi. În total, consumul specific caloric este de : 12 912 000 kcal/t electrozi grafitaţi.

3. *Manopera.* Manopera necesară pentru obţinerea unei tone de electrozi grafitaţi reprezintă circa 37 om-ore.

IV. Procese moderne electrotermice de realizare a coacerii şi grafitării în proces unificat

Încă înainte de anul 1935 se cunoaşteau diverse metode electrotermice de coacere a electrozilor. Coacerea electrică suplinea coacerea cu gaze combustibile în cuptoarele de tip Riedhamer. Odată această coacere electrică efectuată, urma în mod normal faza de grafitare cunoscută, în alt cuptor.

Cuptoarele electrice pentru coacerea electrozilor, cunoscute în prezent [5], sînt de trei tipuri, şi anume :

1) cu miez central, de tip Acheson, asemănător cu cel descris în cazul cuptoarelor de grafitare ;

2) cu bare de fier sau de electrozi copţi, aşa-numite nuclee multiple conductoare, de tip american ;

3) cu electrozii supuşi coacerii aşezaţi în serie, legăturile dintre ei făcîndu-se cu ajutorul unor bucăţi de electrozi copţi sau grafitaţi, cuptorul aşa-zis de tip suedez.

Regimul de lucru al acestor cuptoare este mai mult sau mai puţin identic, urcarea temperaturii se realizează conform unei diagrame indicate, iar temperaturile se urmăresc cu ajutorul termoelementelor. La finele timpului de coacere, se obţine în şarjă o cădere de tensiune de 10 — 15 V/m liniar de şarjă. Consumul specific este de circa 1 200 — 1 800 kWh/t electrozi copţi, adică 1 000 000 — 1 500 000 kcal.

În orice caz, utilizarea coacerii electrice separate, în afară de factorii tehnico-economici specifici fiecărei întreprinderi, depinde şi de preţul energiei electrice. Astfel, în cazul cînd caloria electrică este mai mare decît caloria de combustibil gazos, sistemul de coacere electrică în cuptor separat nu apare avantajos [1]. Acest fel de coacere nu şi-a găsit aplicabilitatea la noi în ţară, tocmai din cauza marii diferenţe dintre preţul caloriei electrice şi cea produsă de gaz natural.

În această situaţie, faţă de coacerea şi grafitarea în două faze distincte, s-a imaginat — în mod logic — ceea ce corespunde teoriei recristalizării termice, unificarea acestor două faze termice într-o fază unică care să folosească energie electrică drept sursă calorică.

Scopul acestui sistem este :

a) să se folosească energia electrică acumulată în faza de coacere, care se pierdea prin discontinuitatea stării termice a materialului uzinal (coacere — răcire şi apoi preîncălzire — grafitare), respectiv să se obţină un consum de energie mai scăzut ;

b) să se scurteze timpii de prelucrare ;

c) să se reducă procentajul de rebuturi, printr-o încălzire mai uniformă şi mai uşor de stăpînit, cum este cazul cînd se foloseşte energie electrică ;

d) să se reducă manopera, prin eliminarea operaţiilor de descărcare după faza de coacere şi apoi de încărcare pentru grafitare.

Procesul termoelectric de coacere şi grafitare într-o singură fază se realizează într-un cuptor de grafitare identic cu cel descris mai sus. Acest lucru, adică folosirea unui cuptor de tip comun pentru a realiza unificarea celor două procese, prezintă o diferenţiere faţă de procesele

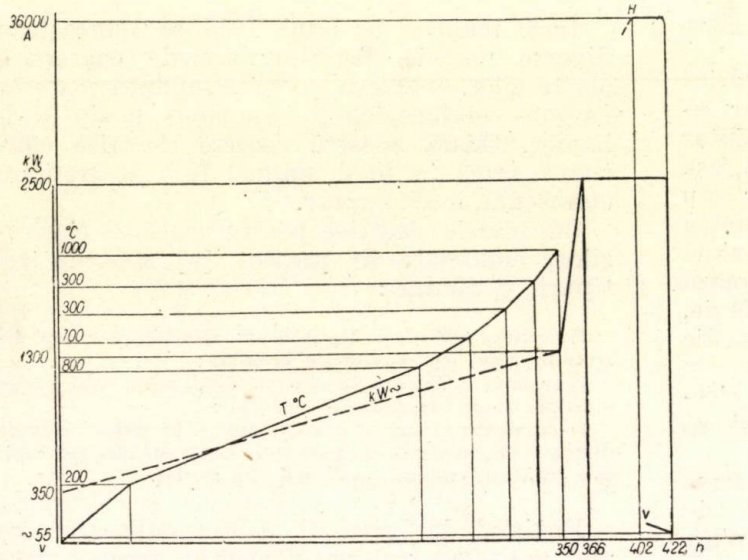


Fig. 4. Diagrama de coacere şi grafitare electrică.

termice de acest gen, cunoscute în fabricaţia electrozilor de cărbune. Şi aici, aşezarea electrozilor presaţi se face în poziţie verticală, pentru a se evita totodată ca aceştia să se deformeze. În rest, modul de încărcare şi de împachetare este identic cu cel din cazul grafitării.

La coacerea şi grafitarea în proces unificat avem o diagramă de sarcină cu următoarele particularităţi (fig. 4):

a) În prima parte, sarcina electrică este în funcţie de realizarea unei anumite diagrame de temperatură, controlată cu ajutorul termoelementelor de Pt—Pt.Rh.

b) În a doua parte, sarcina electrică se conduce astfel pentru a se putea obţine maximum de densitate de curent, şi anume: $D = 1{,}8$ A/cm² şi o cădere minimă de tensiune: $U = 2-2{,}1$ V/m liniar.

Rezultatele obţinute cu un astfel de procedeu electrotermic sînt următoarele:

— consum specific de energie electrică: circa 9 500 kWh/t electrozi grafitaţi;
— rebuturi : 1,61%;
— pierderi prin volatilizare şi grafitare: 13,54%;
— consum specific de semifabricat: 1 179 kg electrozi presaţi/t electrozi grafitaţi;
— gradul de grafitare, rezistivitate electrică medie: 9—12 ohmi/mm²/m (în funcţie de puterea, respectiv curentul aplicat la bornele cuptorului);
— cenuşă: 0,4—0,5%;
— rezistenţă la compresiune: 200—240 kg/cm²;
— greutate specifică reală: 2,18 g/cm³;
— porozitate: 27—28%;
— temperatura de oxidare: 540°C.

Datorită faptului că procesul electrotermic de coacere şi grafitare într-o fază unică se realizează într-un cuptor identic cu acelea în care se realizează numai grafitarea descrisă mai sus, datele tehnico-economice sînt comparabile. Rezultatele comparaţiei sînt:

1) Din punct de vedere calitativ, electrozii sînt, în ambele cazuri, de calităţi sensibil egale.

2) Prin procesul unificat se reduce timpul de obţinere a cantităţii echivalente de electrozi grafitaţi cu circa 33% din timpul respectiv, în cazul procesului obişnuit.

3) Consumul specific de semifabricat (kg electrozi presaţi/t electrozi grafitaţi) este, în cazul procesului unificat, mai mic cu circa 5% decît în cazul procesului de fabricaţie obişnuit.

4) Manopera specifică (om-ore/t electrozi grafitaţi) este, în cazul procesului unificat, mai mică cu circa 32% decît în cazul procesului de fabricaţie obişnuit.

5) Consumurile calorice sînt, în cazul procesului unificat, mai reduse faţă de cele din procesul obişnuit, după cum urmează:

— în faza de coacere, cu circa 54%;
— în faza de grafitare, cu circa 29%;
— pe ambele faze, cu circa 40%.

Pentru a face complet rentabil acest proces unificat, se impune o revizuire a preţului energiei electrice care, la ora actuală, este destul de ridicat.

★

După cum s-a menţionat mai sus, primul proces termic pe care-l suferă materialul cărbunos în procesul de fabricare a electrozilor de cărbune grafitat este degazeificarea materialului cărbune folosit. Acest proces termic se poate realiza în retorte de degazeificare cu încălzire cu gaze combustibile sau în cuptoare electrice de tipul celor cu rezistenţă, unde rezistenţa este însăşi şarja supusă degazeificării [5].

Degazeificarea în retorte cu încălzire cu gaze combustibile are avantajul unui mers continuu şi deci cu mare productivitate, pe cînd cea din cuptoare electrice nu are acest avantaj.

Sistemul de degazeificare electrică prezintă totuşi o serie de avantaje, care fac ca el să nu fie neglijat [1], ca de exemplu:

1. Consumul specific caloric este cu mult mai mic decît în cazul degazeificării cu combustibili gazoşi.

2. Lucrînd cu densităţi de curent ridicate (1—2/A/cm²) se realizează o degazeificare la temperaturi superioare (1 000—2 500°C). Acest fapt, privit prin prisma teoriei recristalizării termice, este de maximă importanţă, deoarece astfel se ajunge, începînd chiar de la această fază, la o parţială grafitare a cocsului de petrol.

Cunoscînd astfel posibilitățile electrotermice de realizare a celor trei faze termice, degazeificare — coacere — grafitare, se vede că pe lîngă procesul unificat de coacere și grafitare, este realizabil în același mod și procesul unificat al tuturor fazelor termice din cadrul procesului tehnologic de fabricare a electrozilor grafitați. Avantajele acestui sistem de fabricație sînt de felul arătat mai sus, în cazul procesului unificat de coacere și grafitare și, fără a dispune de date, se poate presupune în mod logic că sînt chiar superioare acestuia.

Avantajul principal rămîne, categoric, folosirea la maximum a energiei calorice consumate și aceasta prin eliminarea întreruperilor dintre fazele de încălzire, la care se mai adaugă suprapunerea degazeificării peste faza de coacere, fapt care duce la o economie destul de mare de energie. De asemenea, problema concasării și măcinării cocsului de petrol crud se pune în alt fel, deoarece cocsul de petrol crud este incomparabil mai casant și mai ușor de concasat și de măcinat.

Produsele obținute prin acest procedeu unificat au desigur o calitate superioară, prin faptul că se urmează un tratament electrotermic unic și, mai ales, continuu.

★

Din descrierile făcute, putem face, în final, o clasificare a procedeelor de fabricație a electrozilor de cărbune grafitat.

1. Procedeul discontinuu.

2. Procedee unificate :

a) procedeul de coacere și grafitare într-o fază unificată ;

b) procedeul de degazeificare, coacere, grafitare, într-o fază unificată, pornind de la cocs de petrol crud.

Concluzii

1. În procesul tehnologic de fabricație a electrozilor grafitați, procesele termice au rolul preponderent, deoarece caracteristicile de cărbune grafitat ale electrozilor depind de felul cum sînt realizate aceste procese termice. În final, aceste procese realizează recristalizarea termică a cărbunelui amorf din punct de vedere cristalin, pînă la forma grafitică.

2. Procesul obișnuit, în faze distincte, pentru obținerea electrozilor grafitați rămîne un procedeu economic numai cînd se realizează indici tehnico-economici superiori (de consum și de utilizare). El cere să se folosească materii prime de calitate superioară și trebuie să i se îmbunătățească parametrii tehnologici din fazele de coacere și de grafitare.

3. În cazul procedeului obișnuit de fabricare a electrozilor grafitați, ținînd seama de ponderea mare valorică a energiei electrice folosite, este necesar a se folosi, în primul rînd, cuptoare electrice de o capacitate cît mai mare, pentru faza de grafitare, cale sigură pentru reducerea consumului specific de energie electrică. Totodată, construcția cuptorului de grafitare trebuie să țină seama de bilanțul energetic, adică de pierderile prin conductivitate și radiație.

4. Procedeele de fabricație a electrozilor grafitați care utilizează faze unificate sînt superioare, din punct de vedere economic, procedeului tehnologic clasic. Accentuăm, însă, că această superioritate economică trebuie văzută și prin prisma prețului kilocaloriei electrice.

5. Credem că orientarea în viitor trebuie să fie îndreptată către procedeele de fabricație cu procese termice unificate, și anume asupra celui mai complex : degazeificare — coacere — — grafitare — într-o fază unică electrotermică. Nu dispunem de experiență în această privință, dar socotim că este foarte indicat a se face cercetări în acest domeniu.

Bibliografie

1. Kajdan L. S., Tehnologia electrozilor de cărbune. Moscova 1948. Traducere (ICECHIM).
2. Krilov V. N., Fabricarea electrozilor de cărbune și a celor grafitați, caiet selectiv industrie chimică I.D.T. nr. 1/1956.
3. Lermusiaux A. și Quinot E., Structure des charbons et cokéfaction. Chimie et Industrie, vol. 77, nr. 3/1957, p. 517.
4. Rodney N. Hader, Gamson B. W., Bruce L. Bailey, Electrozi de grafit. Ind. and Eng. Chemistry. nr. 1, 1954, p. 2—11. Trad. Industria Chimică, caiet selectiv, nr. 8, 1955, p. 48.
5. Mainardis M., Cuptoarele electrice și industria electrosiderurgică, electrometalurgică, electrochimică, și electrotermică, 1953, p. 409—426. I.D.T., 36. 245.
6. Lincevschi V. P., Cuptoare de încălzire. Ed. Tehnică, 1952.
7. * * * Siemens-Plania Werke A—G Fuer Kohlenfabrikate. Brevet de invenție nr. 1.101.987. „Procedeu de obținere a corpurilor formate din grafit.
8. Price D. J. și Mador M. E., Coal Carbonisation Research. Ind. and Eng. Chemistry, vol. 50, nr. 1, 1958.
9. Boobar M. G., Wright C. C. și Kinney C. R., Low-asch graphite prepared from anthracite. Ind. and. Chemistry vol. 50, nr. 1, 1958.
10. Martin S. W. și Nelson H. W., Pitch Binder Coke Yields. Ind. and Eng. Chemistry vol. 50, nr. 1, 1958.
11. Martin S. W. și Shea F. L. jr., Microstructures of Carbon Products Ind. and. Eng. Chemistry vol. 50, nr. 1, 1958.
12. Gavrilescu Gr. Fabricarea electrozilor. Revista de Chimie nr. 4, 1950.
13. Elișcu, I., Despre tehnologia electrozilor de cărbune într-o uzină sovietică, Revista de Chimie nr. 5 anul 1955.

CONTRIBUȚII LA AMELIORAREA CALITĂȚII ACIDULUI OXALIC TEHNIC, PREPARAT DIN FORMIAT DE SODIU

Ing. D. Condurache

În R.P.R., acidul oxalic se fabrică din formiat de sodiu. Această fabricație comportă mai multe faze, și anume :

— Producerea oxalatului de sodiu prin descompunerea formiatului de sodiu, la o temperatură de 450—470°C, conform ecuației :

$$2HCOONa \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2 \qquad (1)$$

O dată cu aceasta, are loc și reacția secundară de formare a carbonatului de sodiu :

$$2HCOONa \rightarrow Na_2CO_3 + H_2 + CO_2 \qquad (1')$$

— Separarea oxalatului de sodiu de soluțiile de carbonat de sodiu prin filtrare.

— Transformarea oxalatului de sodiu într-o sare practic insolubilă, oxalatul de calciu, prin tratare cu lapte de var, conform ecuației :

$$Na_2C_2O_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaC_2O_4 + 2NaOH \qquad (2)$$

Cînd se produce și reacția secundară de caustificare a carbonatului de sodiu la hidroxid de sodiu și carbonat de calciu :

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH \qquad (2')$$

Oxalatul de calciu amestecat cu puțin carbonat de calciu se separă prin filtrare de soluțiile de hidroxid de sodiu. Alcalinitatea liberă în oxalatul de calciu spălat nu trebuie să fie mai mare de 1%.

— Descompunerea oxalatului de calciu cu acid sulfuric de circa 78%, la acid oxalic și sulfat de calciu, conform reacției reversibile :

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + CaSO_4 \qquad (3)$$

Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta, se lucrează cu un exces de acid sulfuric de 15—25%. Separarea ghipsului de soluțiile de acid oxalic brut se face prin filtre nuce cu aspirație.

— Concentrarea soluțiilor de acid oxalic brut prin evaporare sub vacuum pînă la 40° Bé.

— Cristalizarea acidului oxalic brut.

— Separarea prin centrifugare a acidului oxalic brut.

— Redizolvarea acidului oxalic brut în apă condensată sau soluții mame de la cristalizarea acidului oxalic pur pînă la o concentrație de 35%.

— Separarea ghipsului antrenat în timpul fabricației printr-o decantare de minimum 16 ore și încălzire la o temperatură de 70—75°C.

— Cristalizarea acidului oxalic pur.

— Centrifugarea și uscarea cu aer cald de 40°C a acidului oxalic pur.

Acidul oxalic obținut după această tehnologie trebuie să aibă — după STAS nr. 4 992-52 și documentația tehnică internațională — un conținut în acid oxalic de 98—100% și un reziduu la calcinare (cenușă) între 0,3 și 0,4%.

Obținerea unor astfel de indici calitativi pentru acidul oxalic tehnic comportă o exploatare atentă la toate fazele de fabricație și luarea de măsuri tehnice și organizatorice adecvate pentru respectarea tuturor parametrilor tehnologici.

Cu toate acestea, după o anumită perioadă de reciclare a soluțiilor, conținutul în cenușă creștea peste cel admis, ajungîndu-se uneori chiar pînă la peste 3%.

Vom ilustra acestea în tabela 1.

Tabela 1

Nr. șarjei	Conținutul de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ în %, determinat cu :		Reziduu la calcinare, %	Diferența față de STAS, %
	NaOH	$KMnO_4$		
1/56	99,14	99,24	0,31	—
2/56	99,13	99,14	0,14	—
4/56	97,60	97,72	0,63	0,23
8/56	98,47	99,12	0,33	—
9/56	97,78	98,60	0,44	+0,04
11/56	97,53	97,81	0,50	+0,10
17/56	99,22	98,67	0,24	—
19/56	96,60	99,50	1,27	+0,87
21/56	99,42	99,45	0,065	—
24/56	95,25	99,20	2,38	+1,98
1/57	92,88	99,62	3,19	+2,70
5/57	93,60	99,41	3,39	+2,99
6/57	92,35	98,53	3,93	+3,53
8/57	96,27	98,88	2,06	+1,66
10/57	96,71	99,14	2,08	+1,68

Pentru remedierea acestor dificultăți tehnologice s-au inițiat recristalizări ale șarjelor cu reziduu mare în apă de condensație. Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 2.

Din datele arătate în tabela 2 se pot constata următoarele :

a) La șarjele la care conținutul în acid oxalic determinat prin cele două metode, alcalinimetrie și manganometrie, este aproximativ egal, prin redizolvare și recristalizare în apă de condensație, conținutul în acid oxalic crește, iar cantitatea de cenușă scade.

b) La şarjele la care conţinutul în acid oxalic determinat prin metoda alcalinimetrică apare mai scăzut decît prin metoda manganometrică, prin redizolvare şi recristalizare în apă de condensaţie, conţinutul în acid oxalic prin metoda alcalinimetrică mai scade, iar prin metoda manganometrică rămîne în general constant, mărindu-se însă conţinutul în cenuşă.

Tabela 2

Nr. şarjei	Conţinutul de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ în %, determinat cu:		Reziduu la calcinare, %	Diferenţă faţă de STAS, %	Înainte sau după recristalizare
	NaOH	$KMnO_4$			
5/56	98,12	97,26	0,53	+0,13	Înainte
	99,13	99,19	0,17	—	După
9/56	97,78	98,60	0,44	+0,04	Înainte
	99,16	99,57	0,11	—	După
18/56	98,28	98,83	0,75	+0,35	Înainte
	99,47	99,53	0,12	—	După
23/56	96,20	99,31	1,51	+1,10	Înainte
	93,47	99,17	2,79	+2,39	După
7/57	95,26	99,79	3,42	+3,02	Înainte
	93,59	99,74	3,97	+3,57	După
10/57	96,71	99,14	2,08	+1,68	Înainte
	90,75	98,83	4,91	+4,51	După

Din observaţiile de mai sus rezultă că în primul caz, reziduul la calcinare este format din ghipsul antrenat în timpul fabricaţiei, iar în cazul al doilea, în afară de sulfaţi de calciu, reziduul mai conţine şi oxalaţi insolubili care cristalizează împreună cu acidul oxalic.

Problema se pune ce fel de oxalaţi sînt şi de unde provin. S-a emis ipoteza că oxalaţii pot fi de calciu şi provin de la faza de descompunere a oxalatului de calciu cu acid sulfuric de 60°Bé, conform ecuaţiei (3).

Soluţiile rezultate din această reacţie reversibilă au, în general, următoarea compoziţie (tabela 3):

Tabela 3

$H_2C_2O_4$, g/l	H_2SO_4, g/l	C_2O_4, %
161	218	0,18
180	187	1,67
197	204	2,67
197	214	2,00
198	208	0,61
156	174	1,95
157	174	0,79

S-a considerat că la sifonarea soluţiilor de acid oxalic brut, se antrenează şi CaC_2O_4 nereacţionat care nu a decantat în aceeaşi măsură cu ghipsul şi deci acesta intrînd în circuitul de soluţii conduce la o impurificare a produsului finit. Pentru a se elimina oxalatul de calciu introdus în circuitul soluţiilor de acid oxalic brut, s-a iniţiat o filtrare suplimentară a tuturor soluţiilor rezultate de la descompunerea oxalatului de calciu, prin filtre nuce antiacide, cu o porozitate de circa 50% şi o deschidere a porilor de 61 μ.

Totuşi, această ipoteză nu a dat rezultatele scontate şi nici nu explica cauza pentru care, prin redizolvarea şi recristalizare în apă de condensaţie, conţinutul în acid oxalic determinat prin metoda manganometrică rămînea cu aproximaţie constant, reziduul la calcinare creştea, iar conţinutul în acid oxalic determinat prin metoda alcalinimetrică scădea.

Este cunoscut din literatura clasică [1] că acidul oxalic în soluţie descompune sărurile formate de acizi minerali tari, cum ar fi NaCl, KCl, NH_4Cl, KNO_3, $NaSO_4$, separînd oxalaţi alcalini greu solubili.

În cazul nostru, sarea care poate fi descompusă de acidul oxalic în soluţie este sulfatul de sodiu.

În procesul de caustificare a oxalatului de sodiu cu hidroxid de calciu, rezultă şi hidroxid de sodiu, atît din reacţia principală (2) cît şi din cea secundară (2′). Pentru exemplificare, dăm în tabela 4 compoziţia oxalatului de calciu după 2—3 spălări cu apă şi separarea acestuia prin filtre nuce:

Tabela 4

Nr. şarjei	Alcalinitatea liberă, %	Alcalinitatea fixă, %	Conţinutul în CaC_2O_4, %
1—11—56	2,79	1,35	36,7
10—11—56	5,40	1,88	40,0
13—11—56	1,89	1,25	49,5
17—11—56	5,65	lipsă	39,2
20—11—56	2,22	1,12	45,0
21—11—56	6,25	1,54	35,8
30—11—56	3,20	0,11	42,0
1—12—56	0,40	lipsă	37,1
4—12—56	lipsă	lipsă	43,42
19—12—56	3,72	1,74	45,7
42—12—56	2,59	lipsă	45,41

Dacă la această fază ionul sodiu nu este îndepărtat prin spălare în mod corespunzător, atunci la faza tratării oxalatului de calciu cu acid sulfuric are loc şi reacţia secundară de formare a sulfatului de sodiu:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O \qquad (4)$$

care introdus în circuitul soluţiilor de acid oxalic brut, ce sînt apoi concentrate, cristalizate, redizolvate şi recristalizate, conduce la formarea unei sări de sodiu insolubile a acidului oxalic, conform ecuaţiei:

$$Na_2SO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 \qquad (5)$$

După [2], studiindu-se în laborator sistemul cuaternar: $Na_2C_2O_4$ — H_2SO_4 —Na_2SO_4 — — $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ se confirmă existenţa unui compus a cărui compoziţie chimică ar corespunde cu formula brută $Na_3H_3(SO_4)_2C_2O_4$ numit sulfat-oxalat acid de sodiu. Acest compus este solubil în apă, dar la saturaţie se separă sub formă de $NaHC_2O_4$ insolubil.

Aşadar se explică impurificarea produsului finit prin formarea oxalaţilor insolubili, datorită introducerii ionului sodiu de la faza caustificării, în circuitul soluţiilor de acid oxalic. Ea se constată în celelalte faze de fabricaţie prin creşterea reziduului la calcinare.

În tehnologia obișnuită, pentru obținerea acidului oxalic pur, cristalele de acid oxalic brut, cu un conținut de 5—10% H_2SO_4 rămas de la prima centrifugare, se redizolvă fie în apă de condensație, fie în soluții mame de la cristalizarea acidului oxalic pur, cu un conținut de 9—12% acid oxalic și 5—9% acid sulfuric.

Pentru cazul acidului oxalic cu un conținut mare în oxalați insolubili, s-a aplicat reacția de dublu schimb:

$$Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_2C_2O_4 + Na_2SO_4 \qquad (6)$$

cînd la redizolvarea produsului s-a adăugat acid sulfuric în așa fel ca soluțiile să aibă următoarea compoziție:

acid oxalic	30—35%
acid sulfuric	18—20%.

Aplicîndu-se această tehnologie, produsul a fost readus la un conținut minim de oxalați insolubili, arătați analitic prin cantități admisibile în cenușă. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 5.

Tabela 5

Nr. șarjei	Conținutul de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ în %, determinat cu:		Reziduu la calcinare, %	Diferență față de STAS	Observații
	NaOH	$KMnO_4$			
23/56	96,20	99,31	1,51	+1,10	înainte de tratare cu H_2SO_4
	99,05	99,24	0,13	—	după
24/56	95,25	99,20	2,30	+1,98	înainte de tratare cu H_2SO_4
	98,89	99,03	0,27	—	după.
7/57	95,26	99,79	3,42	+3,02	înainte de tratare cu H_2SO_4
	98,94	99,32	0,37	—	după

După unii autori [2] domeniul de existență a oxalaților complecși se întinde într-un interval foarte larg de concentrație a acidului sulfuric, și anume de la 21 la 67%, ceea ce a fost confirmat și în experiențele noastre de laborator. Aplicarea reacției de dublu schimb oxalat de sodiu — acid sulfuric, cu concentrații de acid sulfuric peste 67% nu este indicată în tehnologia ameliorării calității acidului oxalic. Aceasta va produce greutăți în fazele următoare de fabricație, în special la concentrarea soluțiilor de acid oxalic brut, cu efecte de ridicare a punctului de fierbere și corodare a instalației, cît și în operațiile de separare a ghipsului, cristalizare și spălare a acidului oxalic pur.

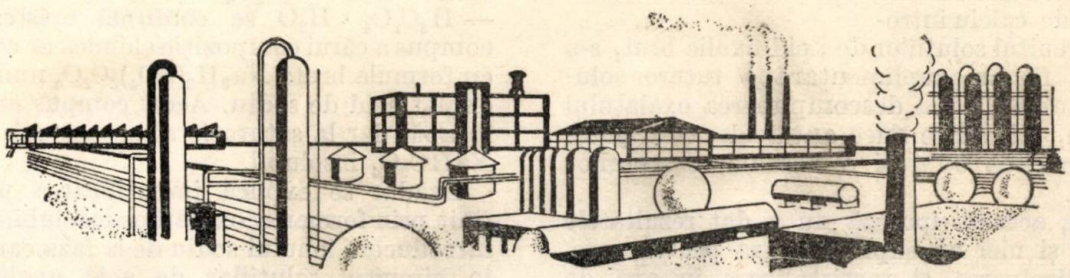
În concluzie, în fabricația acidului oxalic din formiat de sodiu, pentru obținerea de produse de calitate superioară, sînt necesare:

— eliminarea prin spălare a ionului sodiu la faza de transformare a oxalatului de sodiu în oxalat de calciu, care trebuie să fie în general sub 1%;

— eliminarea atentă a ghipsului prin filtrare, centrifugare și decantare, menținîndu-se temperaturile de lucru, 60°C la faza de descompunere a oxalatului de calciu cu acid sulfuric și 70—75°C pentru fazele concentrării soluțiilor de acid oxalic brut, redizolvării și cristalizării acidului oxalic pur.

Bibliografie

1. Ulmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2, Auflage 8. p. 217.
2. Elöd E. și Acker E., Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1928 (176). Das quaternäre System $Na_2C_2O_4 - H_2SO_4 - Na_2SO_4$ (bzw.) $H_2C_2O_4$ bei 25°C.



1:3505/59
LEFORDITVA

SPĂLAREA URMELOR DE BIOXID DE CARBON DIN GAZUL DE LA SINTEZA AMONIACULUI CU AMONIAC (ÎN LOC DE HIDROXID DE SODIU)

Ing. M. Gheorghian

La fabricarea amoniacului, gazul convertit rezultat în instalația de cracare a metanului are compoziția următoare :

H_2 = 60,50 %
N_2 = 20,20 %
CO = 4,00 %
CO_2 = 14,80 %
CH_4 = 0,50 %

Acest gaz este purificat de bioxidul de carbon prin spălare cu apă sub presiune de 25—28 at și de oxidul de carbon prin spălare cu soluție cuproamoniacală, la 280—300 at.

După aceste spălări, gazul mai rămîne cu urme de bioxid de carbon (0,6—0,8 %).

Urmele de bioxid de carbon rămase trebuie îndepărtate, deoarece altfel, în spațiile reci ale circuitului de sinteză, bioxidul de carbon cu apa și amoniacul formează depozite de carbonat de amoniu, care înfundă conductele.

În instalația de sinteză a amoniacului, urmele de bioxid de carbon se spală cu soluții de hidroxid de sodiu 10%. Reacția se poate scrie :

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

În acest fel, soluția de hidroxid de sodiu care servește la spălarea fină, se transformă treptat în soluție de carbonat de sodiu și în momentul cînd mai conține numai 2—3% hidroxid, se trece la regenerarea cu hidroxid de calciu.

Literatura de specialitate arată că această spălare a urmelor de bioxid de carbon poate fi făcută cu succes și cu soluție de amoniac. Acest fapt a fost constatat și de muncitorii, inginerii și tehnicienii care au fost trimiși de M.I.P.C. pentru studii și schimb de experiență în U.R.S.S., Č.S.R. și R.P.B. Ei au constatat acest mod de eliminare a bioxidului de carbon în instalațiile vizitate.

Soluțiile carbonatate rezultate din operația de spălare se folosesc acolo la fabricarea azotatului de amoniu sau a sulfatului de amoniu.

Pentru verificarea eficacității soluțiilor de amoniac, noi am executat analizele conținutului de bioxid de carbon din gazul convertit utilizînd în paralel :

— soluții de amoniac de diferite concentrații ;
— soluție de hidroxid de potasiu de 33 % ;
— soluție de hidroxid de sodiu de 10 %.

Aceste analize au fost executate așa cum se fac în mod curent în instalația de cracarea gazului metan (cu ajutorul unei biurete Hempel și a unei pipete de absorbție).

Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

	Soluție	Concentrație	I	III	V	VII
1	NH_3	1,84	16,20	15,60	14,80	15,20
2	NH_3	3,40	16,20	14,80	14,80	14,80
3	NH_3	4,30	16,00	15,80	15,80	15,90
4	NH_3	12,70	15,20	15,60	15,60	15,00
5	NH_3	14,00	15,00	16,00	15,60	16,00
6	NH_3	15,00	16,20	15,90	16,10	15,70
7	KOH	33,00	15,60	16,00	15,80	16,00
8	NaOH	10,00	15,00	15,60	16,00	14.80

Interesantă este puterea de absorbție a soluțiilor foarte diluate de amoniac (punctul 1).

Tot cu biureta Hempel, însoțită de o pipetă de absorbție, s-a căutat să se verifice dacă după absorbția gazelor cu ajutorul soluției de amoniac și de hidroxid de sodiu, soluția de hidroxid de potasiu, care este cea mai eficace, mai reține ceva. Rezultatele sînt redate mai jos.

	% CO_2 determinat cu soluție de NH_3	% CO_2 după verificarea și cu soluție de KOH 33 %
1	15,20	15,20
2	15,80	15,80
3	15,40	15,40
4	14,20	14,20
5	15,00	15,00

	% CO_2 determinat cu soluție de NaOH 10%	% CO_2 după verificarea și cu soluție de KOH 33 %
1	15,60	15,60
2	16,00	16,00
3	15,20	15,20
4	14,40	14,40
5	15,80	15,80

Din cele de mai sus reiese că soluțiile de amoniac indică aceleași rezultate, de unde deducem că ar fi de aceeași eficacitate cu soluția de hidroxid de potasiu.

Timpul de absorbție este același pentru toate felurile de soluții în condițiile în care s-au executat lucrările.

Corozivitatea soluției de amoniac carbonatate este asemănătoare cu a soluției cuproamoniacale, astfel că pompele triplex pentru

hidroxidul de sodiu rezistă la coroziunea amoniacului, ca și pompele pentru soluția cuproamoniacală, deoarece sînt construite din aceleași materiale.

Soluția de carbonat de amoniu saturată la 15°C are o concentrație de 44,5% carbonat (Lunge-Berl, vol. I, p. 939) ceea ce corespunde unei soluții de circa 14% amoniac.

Deoarece la schimbarea soluțiilor nu se merge pînă la epuizarea completă a soluției, ci se păstrează totdeauna 2—3% agent activ, se poate pleca de la o soluție amoniacală de aproximativ 15%.

Literatura indică folosirea soluțiilor chiar de 25% amoniac, fără a menționa însă cum se evită cristalizarea carbonatului.

Introducerea spălării cu soluție de amoniac la purificarea fină a bioxidului de carbon este potrivită, deoarece dispar consumurile de materii prime și utilități legate de regenerarea sodei :

var	0,0022 t/t ;
sodă caustică	0,0033 t/t ;
energie electrică	1,00 kW/t.

Soluțiile de amoniac ce se obțin prin regenerarea amoniacului de la diferitele expansiuni ar căpăta în felul acesta o întrebuințare potrivită și dacă ar fi în cantități insuficiente, s-ar putea construi o instalație de preparare a soluțiilor amoniacale.

În cazul adaptării unei astfel de spălări a gazului, la combinatul nostru, soluția de amoniac carbonatată rezultată ar fi introdusă în circuitul de fabricare a azotatului de amoniu, după o prealabilă descompunere și neutralizare cu acid azotic. Această descompunere este necesară pentru a evita degajările de bioxid de carbon în neutralizatoare, care ar face imposibilă funcționarea lor.

Pentru a calcula cantitatea de amoniac necesară, precum și volumul soluției spălătoare, se apreciază inițial un procent de 0,6—0,8% bioxid de carbon ce trebuie îndepărtat din gazul destinat sintezei amoniacului.

Rezultă astfel că pentru 1 000 m^3 gaz spălat este nevoie de 12,1 kg NH_3, sau circa 80 kg soluție 15%, aproximativ 75 l soluție de amoniac de 15%.

Instalația de regenerare a soluției carbonatate de hidroxid de sodiu, aferentă fabricării amoniacului ar deveni disponibilă după o asemenea schimbare în procesul tehnologic ; în schimb, trebuie amenajată o nouă instalație unde intervin volume mari de soluții amoniacale carbonatate. Aceste soluții pot fi folosite la fabricarea sulfatului de amoniu din ghips, după reacția :

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

În eventualitatea că sulfatul de amoniu rezultat de la cocserii nu ar satisface integral consumul țării, s-ar putea amenaja o instalație de fabricare a sulfatului de amoniu, cu o capacitate de aproximativ 1 t/h, folosind soluțiile de amoniac carbonatate chiar într-o instalație nouă de regenerare a sodei, construită pe lîngă fabrica de amoniac.

Dacă se analizează procesul tehnologic de fabricare a sulfatului de amoniu din ghips, se constată că el poate fi transpus cu ușurință pe o stație de regenerare a sodei.

Ghipsul din depozitul de ghips (care poate fi depozitul actual de var) trece la o moară pentru măcinare fină, de unde cu ajutorul unui elevator este introdus în saturator.

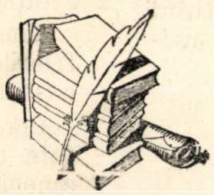
Saturatorul, care este un vas cu fundul conic și capacul bombat, prevăzut cu agitator, este identic cu vasul de caustificare din instalația de regenerare a sodei. Regimul de funcționare, încălzire cu manta de abur și agitare a amestecului care reacționează, este identic.

Amestecul de ghips și carbonat de amoniu soluție se agită o oră pentru ca transformarea să fie completă. Precipitatul de $CaCO_3$ se separă prin decantare, ca și la regenerarea sodei și se filtrează sub vid.

Soluția de $(NH_4)_2SO_4$ se evaporă în aparate căptușite cu plumb, pînă la separarea cristalelor.

Soluția se separă de cristale într-o centrifugă. Gazele care se degajă din saturator se conduc într-un turn pentru a fi spălate.

În concluzie, există o serie de considerații favorabile prin efectuarea spălării urmelor de bioxid de carbon din gazele de la sinteza amoniacului cu soluții de amoniac, atît în ce privește eficacitatea, cît și pentru întrebuințarea cît mai potrivită a soluțiilor de carbonat de amoniu rezultate.



J.3504/59
LEFORDITVA

INTENSIFICAREA PROCESULUI DE PURIFICARE A GAZELOR DE OXID DE CARBON LA SINTEZA AMONIACULUI

Ing. M. Constantinescu

Oxidul de carbon care se formează la convertirea gazului metan în vederea sintezei amoniacului trebuie eliminat pentru a evita otrăvirea catalizatorului. Eliminarea lui din gazul convertit se poate face prin următoarele procedee :

1. Prin absorbție cu soluție amoniacală de carbonat cupros.

2. Prin absorbție cu soluție amoniacală de formiat cupros.

Ambele procedee se bazează pe proprietatea complexului amoniacal cupros de a absorbi oxidul de carbon la presiuni mari și temperaturi obișnuite și de a-l elimina apoi la temperaturi ridicate. Un atom de cupru monovalent reține o moleculă de oxid de carbon, formînd complexul următor în exces de amoniac :

$$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3CO]^+ \quad (1)$$

Reacția are loc cu degajare de căldură.

3. Prin spălarea gazului convertit cu azot lichid.

Procedeul are la bază solubilitatea mare a oxidului de carbon și a metanului în azotul lichid, la temperaturi scăzute și presiuni de 12—15 at. Prin aceasta, în afară de oxidul de carbon, se elimină din gazul de conversie metanul și argonul, ceea ce duce la creșterea randamentului în coloana de sinteză și la micșorarea pierderilor de gaz de sinteză, prin purjare.

Din reacția (1) se observă cum capacitatea de absorbție a oxidului de carbon cu soluție cuproamoniacală, adică deplasarea echilibrului spre formarea complexului $[Cu(NH_3)_3CO]^+$ crește cu :

a) Creșterea concentrației cuprului monovalent în soluție. Sărurile de cupru monovalent sînt instabile și se descompun cu depunere de cupru metalic, după reacția :

$$2\,Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$$

Și pentru a împiedica depunerea cuprului metalic în soluție se menține concentrația cuprului bivalent la aproximativ 10—15 % din cuprul monovalent. Reglarea raportului dintre cuprul monovalent și cuprul bivalent din soluție se face cu ajutorul soluției proaspete, în care se suflă mai mult sau mai puțin aer, pentru a oxida cuprul monovalent.

b) Capacitatea de absorbție a soluției cuproamoniacale crește cu creșterea presiunii parțiale a oxidului de carbon, după cum arată curbele din fig. 1.

Prin creșterea presiunii de lucru între 100 și 300 at, crește presiunea parțială a oxidului de carbon și prin aceasta se micșorează cantitatea necesară de soluție.

c) Capacitatea de absorbție a soluției cuproamoniacale se mărește cu creșterea procentului de amoniac liber. Pentru 1 mol de bioxid de carbon de soluție se consumă cel puțin 2 moli

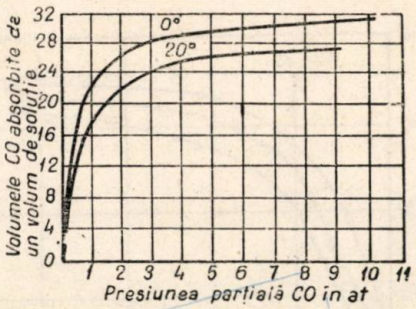


Fig. 1. Echilibrul dintre CO și soluția cuproamoniacală.

amoniac. La un exces de bioxid de carbon în soluție, se depune bicarbonatul de amoniu, care duce la eliminarea amoniacului din soluție și din complex. Pentru a preîntîmpina această reacție, se lucrează cu exces de amoniac, iar gazul supus purificării nu trebuie să depășească 1,6—2% CO_2.

d) Capacitatea de absorbție a soluției cuproamoniacale depinde de temperatură, după cum reiese din fig. 1. Cu creșterea temperaturii scade capacitatea de absorbție și dacă temperatura atinge 60—70°C, complexul format se descompune, eliminînd oxidul de carbon și regenerînd soluția. În același timp se produce și descompunerea bicarbonatului de amoniu și reducerea cuprului bivalent la cupru monovalent și a acestuia la cupru metalic. În soluția regenerată rămîn 1—2 g oxid de carbon și pînă la 80 g carbonat de amoniu. Soluția regenerată se completează cu soluție proaspătă.

Pentru determinarea capacității de absorbție a soluțiilor cuproamoniacale, se poate folosi :

1. Formula lui Javoroncov :

$$V_{CO} = V_{max} \cdot \frac{a \cdot P_{CO}}{1 + a \cdot P_{CO}}$$

în care :

V_{max} este volumul maxim de oxid de carbon care poate fi absorbit de un volum de soluție (1 mol oxid de carbon la 1 ion gram de cupru monovalent) ;

a — coeficient depinzînd de compoziția soluției și de temperatură.

Pentru o soluție cu următoarea compoziție : 129,1 g/l cupru total, din care 26 g/l cupru bivalent, 141,3 g/l amoniac, 87,5 g/l acid formic și 79,5 g/l bioxid de carbon, volumul maxim este de 41,7, iar coeficientul *a* are următoarele valori :

Temperatura, în	°C	0	20	30	60	70	80
	a	12,03	2,79	1,44	0,34	0,22	0,19

Formula lui Javoroncov se aplică numai pentru soluții pentru care a fost determinat coeficientul *a*, experimental.

2. Capacitatea de absorbție a soluției cuproamoniacale se poate determina cu ajutorul

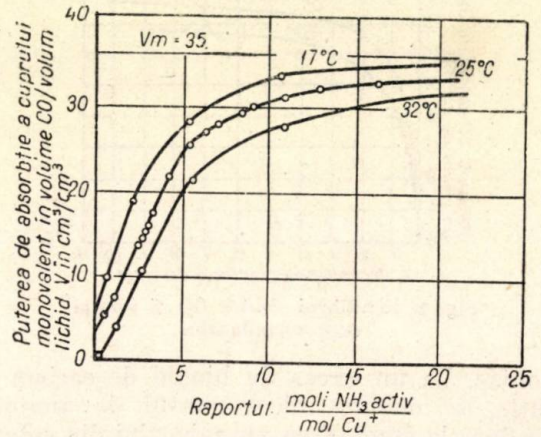


Fig. 2. Puterea de absorbție a soluției crește cu scăderea temperaturii și cu creșterea raportului $\frac{\text{moli } NH_3 \text{ activ}}{\text{moli } Cu^+}$.

nomogramelor special calculate, însă care pot fi folosite numai pentru soluții care au compoziții obișnuite.

3. Capacitatea de absorbție a soluției cuproamoniacale se poate determina în funcție de conținutul de amoniac activ, după cum reiese din curbele din fig. 2.

Referitor la viteza de absorbție, reacția decurge rapid și ea este determinată de difuziunea oxidului de carbon în pelicula gazoasă, precum și de viteza de difuziune în pelicula lichidă a componenților activi ai absorbantului (NH_3) și $[Cu(NH_3)_2]^+$ și a produsului reacției $[Cu(NH_3)_3 CO]^+$.

În cadrul Combinatului Chimic I. V. Stalin, o instalație de eliminare a oxidului de carbon din gazul convertit, după spălarea acestuia cu apă cu ajutorul soluției amoniacale de carbonat cupros, a fost modificată pe spălare cu soluție amoniacală de formiat cupros, fără modificări esențiale în instalație, ci numai în regimul tehnologic.

Instalația are următorul circuit de fabricație :

a) *Spălarea de* CO *a gazului convertit.* Gazul refulat din treapta a V-a de compresie la presiunea de 280—300 at trece printr-un separator de ulei, apoi intră, pe la partea de jos, în turnul de spălare cu leșie cuproamoniacală, unde este spălat de CO prin stropire în contracurent și iese pe la partea de sus. După ce trece printr-un separator de picături, unde se reține leșia cuproamoniacală antrenată, gazul merge la spălarea fină de CO_2.

Leșia cuproamoniacală necesară absorbției este trimisă cu ajutorul pompei triplex, la o presiune de 285—300 at și la temperatura de 15—20°C, în turnul de absorbție, pe la partea de sus ; iese pe la partea de jos și trece în vasul de expansiune unde, prin intermediul unui ventil de destindere, i se scade presiunea la cea atmosferică și astfel se elimină cea mai mare parte din oxidul de carbon.

Turnul de absorbție pentru CO este un recipient de înaltă presiune cu înălțimea $h = 15$ m și diametrul de 50 cm, umplut cu inele Raschig metalice.

Pompa triplex este o pompă cu trei pistoane, acționată de un electromotor de 180 kW.

Vasul de expansiune este un rezervor obișnuit, cilindric, terminat cu o parte conică și are un volum de 8 m³.

b) *Regenerarea și prepararea leșiei cuproamoniacale.* Leșia cuproamoniacală care iese din turnul de spălare a oxidului de carbon trece printr-un ventil de reducție a presiunii, de unde își continuă circuitul cu o presiune egală cu înălțimea coloanei de lichid, intrînd în vasul de expansiune. Degajarea oxidului de carbon absorbit se face la temperatura de 70°C, temperatură care se obține cu ajutorul unei serpentine cu abur. Oxidul de carbon desorbit este eliminat în atmosferă. Leșia trece apoi în vasul de liniștire, în care se menține aceeași temperatură de 70°C, tot cu ajutorul aburului.

Din vasul de liniștire, leșia este trecută în vasul de vacuum, cînd se lucrează pe instalația de recuperare a amoniacului din gazele de expansiune, iar din acesta, leșia cuproamoniacală trece prin cădere liberă la o baterie de răcitoare cu un număr de șase elemente, cu o suprafață totală de răcire de 228 m² sau la o altă baterie cu un număr mai mare de elemente.

Leșia intră cu o temperatură de 60—70°C și iese cu temperatura de 15—20°C, iar apa se încălzește de la 10—15° la 20—25°C.

După răcire, leșia se aduce în două rezervoare, care servesc pentru alimentarea pompelor triplex, care o refulează în turnul de spălare a CO.

Leșia cuproamoniacală proaspătă se prepară astfel : o cantitate de leșie regenerată (din vasul de liniștire sau din vasul de expansiune) este introdusă în rezervorul pentru prepararea leșiei cuproamoniacale, unde se adaugă în caz de nevoie amoniac, pentru a menține concentrația optimă în NH_3. Tot aici se trimite și soluția colectată în vasul colector. De aici, soluția este aspirată de pompa centrifugă și

introdusă în turnul ce conține cupru metalic, de unde revine prin cădere liberă în rezervorul de preparare a leșiei cuproamoniacale. Cînd s-a atins concentrația dorită în cupru, pompa centrifugă refulează soluția în tancurile de alimentare a pompelor triplex. Tot aici se introduce direct și cantitatea de acid formic necesar.

Aerul ce trebuie suflat pentru menținerea concentrației optime de Cu^+ se trimite cu ajutorul unei suflante de aer ce refulează în circuitul: turnul de cupru metalic — tanc de alimentare. Pentru 1,5 m^3 soluție preparată într-o șarjă sînt necesare: 1 m^3 apă, 100—150 kg NH_3 și 100—150 kg cupru metalic electrolitic.

Pentru urmărirea cercetărilor noastre în cadrul combinatului, s-a spălat gazul convertit cu leșie amoniacală de carbonat cupros, cu următoarea compoziție:

80g/l Cu^+
8g/l Cu^{2+}
110—120 g/l CO_2
85 —100 g/l NH_3.

Concentrația în cupru este destul de mică, deoarece există pericol de cristalizare a complexului. Cu scăderea temperaturii sub 17°C acest pericol crește. În gaz a rămas sub 0,01% oxid de carbon și sub 0,05% bioxid de carbon.

Intensitatea de stropire cu leșie amoniacală de carbonat cupros a fost de 13 m^3/0,2 m^2/h, adică 63 m^3/m^2/h, iar viteza liniară de trecere a gazului prin turn a fost de 0,02 m/s.

În gazul spălat rămîne 0,5% metan și argonul care se cumulează în gazul de recirculație și scade randamentul coloanelor de sinteză. Din această cauză sînt necesare purjări periodice de gaz din sistem.

Prin regenerarea soluției se degajă circa 7% din volumul gazelor introduse la spălarea oxidului de carbon, care conțin:

CO = 61%; CO_2 = 24,2%; H_2 = 12,5%; N_2 = 2,3% și amoniac,

care trebuie refolosite după absorbția amoniacului în apă, din nou în conversie sau la fabricarea acidului formic.

Colectivul combinatului a mers pe linia de introducere a spălării oxidului de carbon din gazul convertit cu leșie amoniacală de formiat cupros, de compoziția:

Cu^{2+}	30 g/l
Cu^+	130 g/l
NH_3	150 g/l
HCOOH	90 g/l
CO_2	70 g/l,

a cărei capacitate de absorbție la presiunea parțială a oxidului de carbon, de 12 at (CO în gaz 4% la presiunea totală de 300 at), crește la peste 28 m^3 oxid de carbon la 1 m^3 soluție.

În gazul spălat rămîne aproximativ 0,003% oxid de carbon și 0,005% bioxid de carbon.

Cu un debit de 13 m^3 soluție/h se spală 280 m^3 oxid de carbon/h, adică 21 volume de oxid de carbon cu un volum de leșie pe oră (deci se folosește 80% din capacitatea de absorbție teoretică).

Trebuie menționat că aceasta s-a obținut la aceeași intensitate de stropire de 65 m^3/m^2/h, însă cu o viteză volumetrică de gar de 20 m^3/h în loc de 16 m^3/h și o viteză liniară de 0,028 m/s.

S-a realizat practic un volum specific de umplutură de 0,07 m^3/t amoniac în 24 ore, în loc de 0,1 m^3/t de amoniac în 24 ore, cum a fost dat de organizațiile de proiectare.

În concluzie, leșia amoniacală de formiat cupros are următoarele avantaje față de leșia amoniacală de carbonat cupros:

Are o capacitate de absorbție de 21 volume oxid de carbon/m^3 de soluție/h, adică cu 60% mai mare. Aceasta se explică prin creșterea cuprului monovalent de la 80 g/l la 140 g/l.

La scăderea temperaturii, soluția nu cristalizează, ci îmbunătățește capacitatea de absorbție. Se admite scăderea temperaturii la 0°C și sub 0°C.

Procentul de oxid de carbon rămas în gazul spălat scade de la 0,01% la 0,003%.

Volumul specific de umplutură a turnului de absorbție a scăzut de la 0,09 m^3/t de amoniac la 24 ore, la 0,07 m^3/t amoniac la 24 ore.

Ca dezavantaje ale soluției amoniacale de formiat cupros, față de soluția amoniacală de carbonat cupros, putem cita următoarele:

Creșterea temperaturii de regenerare a soluției de la 60 la 70°C, ceea ce duce la creșterea pierderii în amoniac o dată cu gazele de expansiune.

În soluția regenerată trebuie adăugat în continuu acid formic, pentru menținerea concentrației constante în soluție.

Prin trecerea la regimul de spălare a gazului convertit cu soluție amoniacală de formiat cupros s-au realizat următoarele economii de investiții:

1. Un turn de spălare cu leșie cuproamoniacală, cu ∅ = 70 cm și înălțimea de 16 m, în valoare de	1 586 400 lei
2. Una pompă triplex de 20 m^3.	.530 000 lei
Total economii	2 116 400 lei

Prin intensificarea proceselor de conversie a metanului în tuburi de cracare și de purificare a oxidului de carbon din gazul convertit, investiția pentru etapa a II-a de mărire a capacității fabricii de amoniac, pe care Iprochim în studiul său o socotea nerentabilă, a devenit rentabilă.

În felul acesta, a fost posibilă realizarea măririi capacității fabricii de amoniac, cu 36%, cu investiții minime și fără a mai aștepta utilaje din import, folosind utilajele existente, dar prin intensificarea procesului tehnologic.

J. 2503/59
LEFORDITVA

MĂRIMEA CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE LA INSTALAȚIA DE FABRICAT AMONIAC

Ing. T. Bota și ing. Gh. Tomșa

Fabricarea amoniacului sintetic în țara noastră a început în anul 1937, la Uzinele Nitrogen, într-o instalație cu capacitate redusă. A doua instalație s-a realizat la fosta întreprindere Nitramonia în anul 1942, cu o capacitate nominală de 8 t/zi.

Producția realizată însă era sub capacitatea proiectată, atingînd în anul 1947, 3,5 t/zi. În urma naționalizării uzinei, în fața întregului colectiv se punea sarcina principală de a crește producția într-un ritm cît mai rapid, pentru a satisface cerințele diferitelor sectoare, și anume: sectorul agricol, frigotehnic și acid azotic.

Analizînd cifrele de producție realizate se putea trage concluzia că în ceea ce privește capacitatea instalației de compresie, care determină cantitatea de amoniac produsă, aceasta nu era utilizată complet.

Se punea întrebarea unde sînt strangulările: la instalația de conversie a gazului metan, la instalația de purificare $CO—CO_2$ sau în circuitul sintezei.

Pentru creșterea producției de amoniac trebuiau deci cercetate cu multă minuțiozitate toate circuitele de producție.

După primele probe tehnologice, s-a putut trage concluzia că punctele de gîtuire sînt în circuitul purificării și în circuitul sintezei.

Pentru eliminarea lor s-a trecut la verificarea fiecărui punct în circuitul purificării. S-a constatat cu această ocazie că purificarea CO_2 cu apă la 25 at are un plus de capacitate față de nominal. La purificarea CO cu soluție carbonat-cuproamoniacală, capacitatea ar putea fi sporită prin anumite măsuri tehnice.

La primele verificări s-a observat că temperatura soluției carbonat-cuproamoniacală la intrarea în coloane de absorbție este de 35—38°C, fapt care făcea să treacă periodic CO în coloana de sinteză (analizele cu $Ba(OH)_2$ ne-au confirmat presupunerile).

După datele tehnice de literatură — Absorbția de Ramm și Tehnologia CO de Jürgen Schmidt—se recomandă în această privință ca temperatura să nu depășească 20°C, iar dacă este posibil, să se lucreze între 10 și 12°C. Pentru aceasta recomandă răcirea cu amoniac în ultima fază.

Analizînd suprafața de răcire instalată, s-a putut trage concluzia că ea este insuficientă, iar răcitorul era conceput defectuos, neputînd fi demontat pentru curățirea de reziduuri, numai prin tăiere. Pentru remedierea acestei deficiențe, s-au luat următoarele măsuri:

— S-a recalculat suprafața de răcire a răcitoarelor și s-a mărit cu 90% față de cea veche;

— Circuitul soluției cuproamoniacale din răcitoare s-a modificat din paralel în serie, iar al apei de răcire s-a dirijat astfel ca fiecare baterie să fie alimentată separat cu apă rece, iar la urmă apa să se colecteze și să se reutilizeze ca apă de răcire pentru serpentina de gaze din circuitul sintezei (economie la apă de 50—60 m^3/h).

Prin realizarea acestei măsuri temperatura soluției nu se ridică peste 18°C, chiar în timpul verii. Datorită acestei scăderi de temperatură, garniturile de piele utilizate ca presetupă la pompele de soluție cupru și-au mărit ciclul de funcționare de la 3 zile la 1 lună.

Analizele efectuate ulterior au arătat că CO rămas era între 0,02 și 0,006%, procent recomandat de literatura tehnică pentru buna funcționare a coloanelor de sinteză.

Paralel cu aceste îmbunătățiri, s-au făcut probe pentru determinarea compoziției optime a soluției carbonat-cuproamoniacale. Se observă că soluția care era în circuit avea o suspensie fină de cupru metalic, care se depunea fie în instalația de regenerare-răcire, fie în turnul de absorbție pe inelele Raschig din fier, fapt care ducea la înecarea turnului de absorbție. Datele de laborator indicau că aceste depuneri erau cauzate de lipsa de amoniac și bioxid de carbon din soluție. Pentru remedierea acestei situații, s-a crescut cantitatea de amoniac în circuit, iar paralel cu aceasta și cantitatea de CO_2 și cupru.

Dăm exemplu de compoziția soluției:

	Înainte de modificare		După modificare
NH_3	4—4,5 mol/l;	NH_3	6—6,5 mol/l;
CO_2	2—2,2 mol/l;	CO_2	2,5—3 mol/l;
Cu^+	1,1 mol/l;	Cu^+	1,5 mol/l;
Cu^{2+}	0,2 mol/l.	Cu^{2+}	0,2 mol/l.

Ca rezultat al acestor modificări s-au putut elimina complet înecările la turnul de absorbție și consumul specific la cupru electrolitic s-a redus simțitor. În eliminarea fină a bioxidului de carbon cu hidroxid de sodiu, înecarea turnului era foarte frecventă din cauza inelelor Raschig tip carcasă. Corelația de scurgere a lichidului prin volumul liber, cît și de parcurgere a gazului nu era respectată. Pentru remedierea situației s-au înlocuit inelele respective cu inele de Ø 50 mm, eliminînd complet deficiențele de la instalația de purificare. Prin

aceste modificări capacitatea de producție nominală la fabrica de amoniac a fost realizată.

Cu toate că producția a crescut simțitor, totuși circuitul sintezei prezenta greutăți în exploatare, îndeosebi la coloana de sinteză

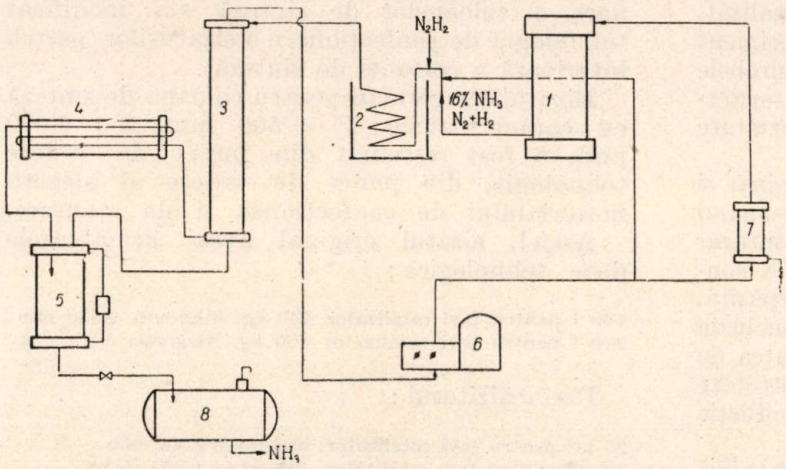


Fig. 1. Sinteza amoniacului. Circuitul Uhde :
1 — coloana ce sinteză ; *2* — serpentina de gaze ; *3* — regenerator ; *4* — răcitor final ; *5* — separator de NH_3 ; *6* — pompă de recirculație ; *7* — separator de ulei ; *8* — tanc de producție.

și la răcitorul serpentinei de gaze de sinteză. Analizînd amănunțit circuitul sintezei în lumina proiectului german Uhde (fig. 1) și în baza documentației tehnologice sovietice E g o r o v A z b e l, s-a tras concluzia că în circuitul vechi se pot lua o serie de măsuri pentru îmbunătățirea procesului tehnologic.

Astfel, în proiectul german, gazul proaspăt (amestecul de $N_2 + H_2$) după ce părăsea turnul de purificare cu soluție hidroxid de sodiu se întîlnea cu gazul ce venea de la coloana de sinteză (*1*) iar acest amestec de gaze era dirijat la serpentina de răcire (*2*). Reglarea gazului care trebuia să treacă prin coloana de sinteză nu se făcea prin by-pasul pompei de recirculație, ci printr-un ventil de ocolire care ducea gazele în serpentina de răcire.

Separarea amoniacului se făcea numai într-o singură treaptă (*5*) după răcitorul final. Greutățile în exploatare din aceste cauze erau multiple :

— Răcirea gazelor de sinteză nu se putea face mai jos de 70°C, fiindcă la temperaturi mai joase CO_2, care rămînea după purificarea fină, reacționa cu amoniacul formînd dopuri de carbonat de amoniu amestecat cu ulei (proaspăt) provenit din by-pasul de reglare, gaz care nu trecea prin separatorul pompei. Înfundarea produsă de $(NH_4)_2CO_3$ ducea la oprirea întregii instalații de sinteză, pierderi de producție, cauzînd opriri de 20—30 ore la o defecțiune.

— În al doilea rînd, prin neutilizarea suprafeței de răcire a serpentinei cu apă, de la 180°C la 70°C răcitorul final (*4*) era suprasolicitat, iar procentul de amoniac în gazul recirculat era între 4 și 6 %.

— Separarea amoniacului într-o singură treaptă, adică într-un singur separator, se făcea cu mari greutăți fiindcă presiunea parțială a amoniacului la ieșirea din coloana de sinteză de la bun început era micșorată prin introducerea gazului proaspăt și a excesului dat de pompa de recirculație (*6*) care se introducea tot în această serpentină. Prin scăderea presiunii parțiale a amoniacului scădea și procentul de amoniac separat din gaz, crescînd procentul de amoniac în gazul recirculat.

— Din cauză că sistemul de separare a uleiului (*7*) funcționa defectuos, coloana de sinteză după o funcționare de 2—3 luni necesita încălzire electrică pentru a putea obține producție. Din analizele făcute s-a observat că uleiul conține sulf, care ducea la otrăvirea catalizatorului de fier din coloana de sinteză.

Din cele arătate se vede clar că se impunea modificarea și îmbunătățirea procesului tehnologic al circuitului de sinteză, ceea ce s-a și executat (fig. 2).

Astfel gazul proaspăt a fost racordat la un separator filtru (utilaj dublat) unde se întîlnește cu gazul de sinteză recirculat, și astfel amestecat se trimite la separatorul de amoniac nr. 2 (*8*). Gazul de sinteză, după ce părăsește coloana de sinteză (*1*), se trimite la serpentina de gaze nediluate (*2*) unde se răcește pînă la 20°C și apoi în separatorul nr. 1 de amoniac (*3*) separînd 40—60% din producția totală.

Prin introducerea separatorului în filtru, oprirea fabricii nu mai avea loc, fiindcă formarea carbonatului de amoniu se produce în filtru (utilaj dublat) care se curăță foarte ușor cu un jet de abur.

Uleiul din circuitul sintezei a dispărut, inclusiv de la coloana de sinteză, prelungind astfel durata de funcționare a coloanelor de sinteză între 1 și 2,5 ani, fără să fie nevoie de încălzire electrică.

Însă, pentru realizarea acestor modificări, se impunea procurarea unor recipienți de înaltă

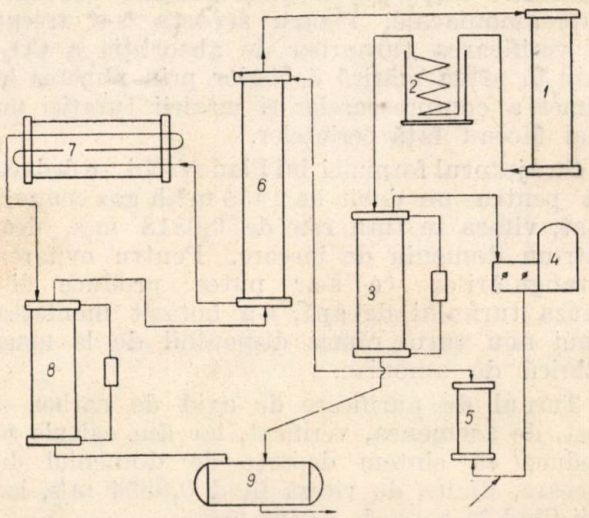


Fig. 2. Sinteza amoniacului. Circuitul modificat :
1 — coloană de sinteză ; *2* — serpentina de gaze ; *3* — separator nr. 1 de NH_3 ; *4* — pompă de recirculație ; *5* — filtru de ulei ; *6* — regenerator ; *7* — răcitor final ; *8* — separator nr. 2 de NH_3 ; *9* — tanc de producție.

presiune, cum și confecționarea armăturilor de înaltă presiune, ca : teuri, coturi, ventile.

Realizarea modificărilor tehnologice a necesitat confecționarea pentru prima oară în țara noastră a robinetelor de înaltă presiune prin asamblarea cu filet și apoi sudare electrică. Pentru completarea recipienților lipsă, s-au adaptat unii existenți în altă parte, iar pentru definitivarea montajului s-a proiectat și realizat, în cadrul combinatului nostru, un recipient de înaltă presiune de 325 at. Supus la probele impuse de Inspectoratul de Cazane, separatorul a fost probat la 425 at, dînd rezultate bune, funcționînd și în prezent.

Paralel cu aceste modificări, s-a terminat și rodajul compresorului *3*, montat de personalul combinatului nostru. După terminarea tuturor modificărilor, la repornirea instalației, s-a constatat că capacitatea proiectată era depășită.

Din cifrele realizate se putea trage concluzia că fabrica de amoniac mai are posibilitatea de creștere a producției, urmînd să se cerceteze din nou care sînt strangulările de producție în stadiul actual.

Din cercetările făcute în fabrica de amoniac, s-a tras concluzia că pentru a obține mai mult amoniac este necesar să se poată comprima mai mult gaz. Pentru realizarea în mod practic a acestei probleme s-a pornit la lucru pe două căi :

— Alezarea etajelor de compresie IV și V prin înlocuirea segmenților și pistoanelor.

— Calcularea vitezei periferice a volantei, rezistenței vilbrochenului și vitezei axiale a pistoanelor pentru creșterea turației compresoarelor.

În urma calculelor efectuate, s-a tras concluzia că turația compresorului poate fi mărită cu 10%, ceea ce s-a și realizat ulterior.

Paralel cu aceasta s-a atacat și problema purificării CO_2—CO cu apă și soluțiile carbonat-cuproamoniacale. Pentru aceasta s-a trecut la verificarea turnurilor de absorbție a CO_2, care în urma măririi debitelor prin punerea la punct a compresoarelor și măririi turației nu mai făceau față cerințelor.

Cu ajutorul formulei lui Planovschi, se deduce că pentru un debit de 2 438 m^3/h gaz comprimat, viteza în turn este de 0,0818 m/s, deci într-un domeniu de înecare. Pentru evitarea strangulărilor ce s-ar putea produce din cauza turnului de apă, s-a hotărît montarea unui nou turn rămas disponibil de la noua fabrică de amoniac.

Turnul de purificare de oxid de carbon a fost, de asemenea, verificat, iar din calcule se deduce că sîntem departe de domeniul de înecare, limita de viteză fiind 0,0854 m/s, iar noi fiind în zona de 0,0400 m/s.

Iar în cazul că în urma măririi debitelor respective, cantitatea de CO va crește, pentru a asigura o bună purificare se putea trece la o soluție de formiat-cuproamoniacal, care are o capacitate mai ridicată de purificare.

Din punct de vedere practic, instalația era pregătită pentru a putea adapta schimbarea soluției de carbonat pe soluție de formiat.

În circuitul de sinteză, în urma modificărilor făcute, situația era favorabilă pentru creșterea producției, iar pentru a asigura buna funcționare a coloanelor de sinteză s-a modificat tehnologia de confecționare a eizaturilor (partea interioară a coloanei de sinteză).

Eizatul tip german pentru coloana de sinteză cu caracteristicile : $\varnothing = 500$ mm, $h = 6\,000$ mm, a fost restudiat din punct de vedere tehnologic, din punct de vedere al alegerii materialului de confecționat și de etanșare.

Astfel, eizatul original avea următoarele date tehnologice :

180 l pentru țevi catalizator 430 kg, lungimea 2 850 mm ;
240 l pentru țevi catalizator 600 kg, lungimea 3 550 mm.

Preîncălzitorul :

27 m^2 pentru țevi catalizator, lungimea 2 500 mm ;
20 m^2 pentru țevi catalizator, lungimea 1 800 mm.

Eizatul modificat a fost construit astfel : țevile de catalizator din oțel crom 18%, nichel 8% ; preîncălzitorul din oțel OL42 țeavă trasă.

Etanșarea la țevile de catalizator s-a realizat prin înfiletare și garnitură ca o presetupă de robinet, iar final a fost etanșat și prin sudură. Cămașa exterioară a fost confecționată din oțel crom-nichel. Eizatul astfel confecționat a fost supus unei probe de control la 5 at.

Pus în fabricație, acest eizat a dat rezultate excelente.

Prin aceasta, în cazul unor eventuale deranjamente la o coloană de sinteză, producția poate fi preluată în proporție de 90—100% de o singură coloană.

Pentru asigurarea compresiei cu gaz s-a trecut și la verificarea instalației de conversie a gazului metan. Pentru evitarea pierderilor de căldură la gazul metan preîncălzit s-a preconizat utilizarea a numai două bucăți (din cele patru) din desulfuratoare. Din punct de vedere chimic, cantitatea de catalizator — — de tipul fierului alcalinizat și oxidului de zinc — introdusă în doi recipienți putea să purifice gaz metan pentru fabricație, fără să apară urme de sulf care să otrăvească catalizatorii de nichel utilizați pentru conversia gazului metan.

În aceste condiții, s-au executat scheme tehnologice, regimul de lucru la tuburi menținîndu-se la 750°C. Alimentarea cu aer a instalației de conversie a gazului metan prezenta o serie de deficiențe. Astfel :

— O dată cu mărirea capacității era necesară și mărirea cantităților de aer insuflate la arderea finală.

— Suflantele existente corespundeau din punct de vedere al debitului, dar nu puteau să învingă presiunea, fiind dimensionate pentru presiunea de refulare de 5 000 mm C.A.

Din punct de vedere mecanic, problema se putea rezolva ușor; se puteau modifica conductele, separatoarele, dar final nu se putea acționa decît foarte puțin din cauza diametrelor duzelor ceramice de injecție de aer.

După un studiu amănunțit al presiunilor din instalația de conversie, s-a constatat că în sectorul unde se injectează aerul presiunea în arderea finală este de 0,3 at (3 000 mm C.A.), iar aerul care se injecta în arderea finală era de 0,7—0,8 at (7—8 mm C.A.). Rezultă că aveam frecări (rezistențe) pe conductă.

Cunoscînd toate impedimentele, pentru rezolvarea injecției de aer s-a activat pe mai multe căi :

— S-a dublat linia de alimentare cu aer, scăzînd astfel viteza de 16 m/s în conductă, la 9—10 m/s.

— S-a mărit capacitatea vasului pentru închiderea hidraulică a separatorului de picături în așa fel ca viteza în separator să fie de 0,4 m/s.

— S-a mărit diametrul duzelor de injecție ceramice și de oțel refractar, de la ∅ 18 mm la ∅ 25 mm; spațiul de montaj în arderea finală nu permite o creștere mai mare a secțiunii.

— S-a montat o suflantă cu inel de apă tip RMZ_4, care poate debita aerul pînă la o presiune de 1 500 mm C.A.

Prin realizarea acestor măsuri, la probele tehnologice s-a putut lucra cu instalația de conversie a gazului metan cu presiunea în arderea finală de 0,35 at (3 500 mm C.A.), iar la refularea aerului din suflantă cu presiunea de 0,75 at (7 500 mm C.A.), alimentarea cu aer făcîndu-se în condiții optime. Pentru a nu atinge temperaturi periculoase pentru viața catalizatorului, aerul introdus în arderea finală a fost diluat de noi cu azot gazos provenit de la fabricarea oxigenului.

S-au făcut experimentări în instalația de conversie la cuptorul propriu-zis și la arderea finală, variind procentul de gaz metan după tuburi, între 4 și 10%.

Experiențele au arătat că prin asigurarea unei temperaturi de 1 000—1 200°C în arderea finală, prin asigurarea unei viteze volumetrice corespunzătoare, se pot obține rezultate foarte bune, atîngînd cifra de producție care întrece cu mult datele din literatura tehnică.

O atenție deosebită s-a dat funcționării în condiții optime a convertizorului de oxid de carbon.

Pentru a nu fi nevoiți să luăm măsuri speciale la purificarea în instalația de sinteză, convertizorul a fost prevăzut cu conducte speciale de alimentare cu abur, cu o instalație de control al temperaturii. Rezultatele au fost fructuoase, obținînd un conținut de oxid de carbon care variază de la 2 pînă la 2,6%, fapt care nu ne-a obligat să modificăm pînă în prezent tehnologia la purificarea oxidului de carbon.

Din cele expuse rezultă că, colectivul nostru de la Gospodăria nr. 1 a depus eforturi pentru a mări capacitatea de producție a instalației și, ca o consecință, să mărească productivitatea muncii și în final să ajungă la un preț de cost mai redus. Succesele de pînă acum sînt încurajatoare pentru noi și vom continua eforturile noastre pentru a ajunge la rezultate și mai bune. Sperăm că prin realizarea unor adaptări în circuitul compresiei, producția instalației va crește la dublul nominalului.

★

UN DECENIU DE ACTIVITATE

Institutul de Cercetări pentru industria chimică grea NEVIKI (Néhézvegyipari Kutató Intézet) din Veszprém — R.P.U. împlinește în acest an un deceniu de activitate.

Cu acest prilej se va ține o sesiune jubiliară de comunicări științifice, la sfîrșitul lunei iunie sau la începutul lunii iulie 1959, la care se vor prezenta următoarele referate :

Din domeniul tehnologiei anorganice : obținerea unui îngrășămînt binar în stație pilot (cu un film documentar); încercări experimentale de preparare a unei materii prime minerale; obținerea criolitului de hexafluosilicat de sodiu; cercetări asupra hidrolizei sărurilor de titan; cercetări asupra activității prafului de zinc în fabricația hidrosulfitului și a redit-ului; obținerea în pilot a fosfatului pentru nutreț.

Din domeniul aparatelor și procedeelor : dimensiunile picăturilor pulverizate sub presiune înaltă; dimensionarea instalațiilor de extracție de mare eficacitate.

Din domeniul chimiei cărbunelui și modificările sulfului la prepararea mecanică a cărbunilor : mecanismul autoaprinderii cărbunilor; termogravimetria diferențială la cărbuni; desulfurarea gazelor cu soluții de difenolat; obținerea germaniului din gudroane de huilă; cercetări asupra conținutului apelor de spălare ale gazelor în germaniu.

Din domeniul coroziunii : lupta contra coroziunii în industria chimică (cu film documentar); coroziunea și înlocuirea plumbului; noi date asupra protecției catodice împotriva coroziunii.

Din domeniul radiochimiei; separarea prin cromatografie pe coloană a izotopilor radioactivi; polarografia izotopilor radioactivi.

FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC DIN GHIPS

Comisia de chimie anorganică din Secţia de Chimie a Consiliului Central ASIT şi Secţia de Chimie a Filialei ASIT-Cluj au organizat la Cluj, în zilele de 10—11 iulie 1958, o consfătuire privind fabricarea acidului sulfuric din ghips.

La această consfătuire au luat parte delegaţi ai Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, ai fabricilor de acid sulfuric şi ai unor fabrici de ciment din ţară, cum şi numeroşi oameni de ştiinţă din învăţămîntul superior de la Bucureşti şi Cluj.

Consfătuirea a fost deschisă de tov. ing. Theodor Sorin, Director general în Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, care a prezentat perspectivele dezvoltării industriei acidului sulfuric în R.P.R. şi a arătat că descoperirea unor zăcăminte piritoase face ca problema valorificării ghipsului la acid sulfuric să fie mai puţin acută ca în pragul acestui cincinal.

1. Ing. Alex. Babeş: *Bazele materiale pentru crearea unei industrii de acid sulfuric în R.P.R. folosind ca materie primă ghipsul.*

Se analizează acele zăcăminte în care ghipsul ar putea constitui din punct de vedere atît calitativ, cît şi cantitativ, baza materială pentru crearea unei industrii complexe de acid sulfuric şi ciment tip portland sau de acid sulfuric şi alumină, folosind ca materii prime ghipsul sau anhidritul. Se fac recomandări pentru folosirea economică a celorlalte zăcăminte şi se arată care dintre zăcăminte oferă condiţii optime pentru amplasamentul unei fabrici de acid sulfuric pe bază de ghips.

Studiul economic făcut ajunge la concluzia că fabricarea acidului sulfuric din ghips implică fabricarea concomitentă fie a clincherului de ciment portland, fie a clincherului de aluminaţi de calciu, ca produs intermediar pentru fabricarea aluminei.

Deşi ultima variantă prezintă avantaje economice, constituind totodată o posibilitate de valorificare a bauxitelor indigene, ea nu exclude varianta de fabricare concomitentă a clincherului de ciment portland, atunci cînd calitatea zăcămîntului şi condiţiile locale sînt avantajoase pentru aceasta.

2. Ca o completare, tov. I. Gligor a dat citire raportului colectivului ASIT — Cluj privind *„Identificarea şi analizele chimice ale zăcămintelor de ghips şi argile din regiunea Cluj"*, cu date mai amănunţite asupra zăcămîntului de la Cheia, unde se găsesc trei calităţi: ghips-alabastru pentru ipsos, ghips brut pentru stucaturi şi chimizare şi ghips impur ca adaos la ciment. Calculele estimative asupra rentabilităţii exploatării masivului de la Cheia sînt încurajatoare şi se analizează condiţiile locale pentru amplasamentul unei fabrici de acid sulfuric şi ciment, pe baza zăcămîntului de ghips de la Cheia.

3. Acad. prof. Gh. Spacu, ing. F. Ropceanu, ing. Gh. Gross, ing. A. Kalman: *„Cercetările de fabricare a acidului sulfuric şi a cimentului portland din materii prime indigene"*.

După ce se analizează pe scurt factorii care influenţează temperatura de disociere a ghipsului şi procesul industrial de fabricaţie, se vorbeşte despre instalaţia pilot realizată la noi în ţară, în vederea obţinerii pe cale experimentală a datelor asupra parametrilor tehnologici de fabricare a bioxidului de sulf şi a clincherului de ciment portland din ghips şi argilă. Ţinînd seamă de condiţiile specifice din R.P.R., diferite de cele cunoscute din literatură pentru alte ţări, se indică primele date orientative obţinute pe cale experimentală, asupra concentraţiei în SO_2 a gazelor arse.

Încercările au fost efectuate cu materii prime din diferite regiuni ale ţării, avînd compoziţia chimică şi mineralogică corespunzătoare normelor internaţionale pentru cimenturi portland de marca 400—500, stabilindu-se pe scară pilot condiţiile comparative de ardere cu gaz metan şi cu păcură*).

4. Ing. R. Bădoi a făcut prezentarea studiului întocmit cu ing. St. Lupan asupra *„Obţinerii concomitente a aluminei şi a gazelor cu bioxid de sulf din bauxită şi ghips"*, arătînd avantajele tehnico-economice ale înlocuirii calcarului din procedeul Séailles-Dykerhoff cu ghips şi rezultatele obţinute la clincherizarea unui amestec de 63,5% ghips deshidratat, 33,5 % bauxită uscată şi 3% cocs. Extracţia de alumină din clincherul de aluminaţi de calciu, cu 32% Al_2O_3, a variat între 60 şi 80%, concentraţia SO_2 în gaze a crescut de la 5— 6% în pilot la 7—11% în încercările pe scară industrială. Faţă de varianta cu ciment portland, procedeul propus are avantajul unor limite tehnologice mai puţin severe la clincherizare, putîndu-se prelucra şi bauxite silicioase şi face posibilă dezvoltarea concomitentă a două ramuri deficitare din industria chimică: acidul sulfuric şi alumina.

5. Ing. N. Popovici: *„Fabricarea acidului sulfuric din sulfat de calciu şi pirite, în lumina datelor din tehnica mondială"*.

Referatul informează pe larg asupra încercărilor de a se folosi sulful din sulfatul de calciu pentru obţinerea acidului sulfuric în diferite ţări, cum şi o comparaţie între procesele tehnologice de obţinere a acidului sulfuric din sulfat de calciu şi din pirite, trăgîndu-se unele concluzii tehnico-economice. De asemenea, se indică condiţiile cu privire la materia primă, instalaţii, amplasare etc. pentru desfăşurarea optimă a procesului tehnologic.

6. Prof. D. S. Solacolu: *„Bazele teoretice ale fabricării cimentului din ghips, în legătură cu fabricarea acidului sulfuric"*.

În prezentul referat se trece în revistă fabricarea din ghips a cimentului portland, cum şi a cimentului aluminos.

După ce arată premisele şi etapele de dezvoltare a procesului tehnologic de obţinere a cimentului portland din ghips, referentul se opreşte asupra importanţei respectării unui anumit domeniu de temperatură în care trebuie încadrată arderea. Perfecţionarea utilajelor şi dotarea cuptoarelor rotative cu aparate de măsură şi control permite menţinerea constanţei în compoziţia materiei brute şi a parametrilor arderii: temperatura şi compoziţia gazelor arse din cuptor. Se menţionează avantajele tehnologice pe care le prezintă fabricarea clincherului feroportland din ghips, care a fost încercată recent la noi în ţară, cu rezultate valoroase.

Problema fabricării cimentului aluminos din ghips şi bauxite, deşi abordată la noi în ţară de peste 20 de ani, nu a fost soluţionată încă, întrucît comportă găsirea unui procedeu prin care producerea clincherului aluminos să aibă loc concomitent cu recuperarea fierului din bauxitele indigene şi concomitent cu obţinerea gazelor cu conţinut de SO_2. S-au efectuat o serie de studii şi s-au stabilit premisele procesului de ardere, cum şi dificultăţile tehnice, fără însă ca problema fabricării cimentului aluminos din ghips să fie soluţionată industrial.

7. Ing. N. Mendelsohn şi ing. I. Onea: *„Comparaţie între procesul tehnologic al fabricării cimentului portland din calcar şi procesul tehnologic al fabricării cimentului portland din ghips"*.

Lucrarea cuprinde o analiză comparativă a procesului tehnologic al fabricării cimentului portland din calcar şi materiale argiloase şi a procesului tehnologic al fabricării cimentului portland din ghips sau anhidrit şi materiale argiloase, din care se trag o serie de concluzii cu privire la consumul specific de materii prime, natura zăcămintelor de ghips, concasarea, dozarea, măcinarea şi omogenizarea materiei prime, procesul de ardere etc.

Din analiza procesului tehnologic al fabricaţiei din ghips a acidului sulfuric şi ciment, a costului investiţiilor pentru o fabrică combinată de ciment şi acid sulfuric, se constată că procesul tehnologic al acidului sulfuric se simplifică prin eliminarea secţiei de prăjire a piritei şi dispare problema evacuării cenuşii; în schimb, procesul tehnologic al fabricării

*) Pentru amănunte, vezi articolul publicat în Revista de Chimie nr. 4/1954.

cimentului devine mai complicat. Valoarea investițiilor scade la acidul sulfuric și crește la ciment, în total fiind însă mai scăzută. Prețul de cost al acidului sulfuric scade cu 33%, iar al cimentului crește cu 20%. În afară de avantajele prezentate de investiții și prețul de cost, trecerea de la fabricarea acidului sulfuric și cimentului din pirită și calcar, la fabricarea din ghips, mai are avantajul rezolvării bazei de materii prime pentru acidul sulfuric.

8. Ing. Ana Pîrșcoveanu-Apostolide: *„Studiul economic comparativ privind fabricarea acidului sulfuric din pirită sau din ghips (anhidrit)"* *).

Referatul cuprinde un studiu economic al fabricării acidului sulfuric din pirite sau din ghips. Sînt analizate procesul tehnologic, volumul și prețul de revenire al materiilor prime, forțele de muncă, fondurile de investiții și prețul de cost. Pe baza analizei economice se poate stabili că, în condițiile țării noastre și în cazul unui disponibil mai mic de pirită, procedeul de fabricare a acidului sulfuric din ghips nu poate fi luat în considerare decît în cazul utilizării acestuia la fabricarea îngrășămintelor fosfatice sau în centre mari consumatoare de 50 000 t/an acid sulfuric, cu condiția ca unitatea industrială să fie integrată cu cariera de ghips și secția de superfosfat și amplasată astfel încît să permită desfacerea superfosfatului în toată țara.

Procedeul de fabricare a acidului sulfuric din ghips cuplat cu bauxită are avantajul stabilității în desfășurarea procesului tehnologic; din acest punct de vedere poate fi luat în considerație ținînd seamă, însă, și de posibilitățile de valorificare optimă a clincherului aluminos.

*

Pe baza referatelor și a discuțiilor purtate s-a propus o rezoluție prin care se arată — printre altele — că participanții la consfătuire iau cunoștință cu satisfacție că s-au descoperit noi zăcăminte de materiale piritoase, în rezerve suficiente pentru a satisface baza materială pentru dezvoltarea industriei de acid sulfuric în perspectiva imediată și că noile procedee de prăjire a piritelor cu conținut redus de sulf și a pirotinelor, în strat fluidizat, lărgesc și mai mult această bază materială. Aceste succese amînă problema valorificării ghipsului la acid sulfuric, dînd posibilitatea adîncirii mai temeinice a studiului valorificării acestor zăcăminte, prin continuarea lucrărilor de explorare pentru identificarea acestor zăcăminte și de cercetare a posibilităților tehnologice de valorificare a lor. Discuțiile au ajuns la încheierea că sînt preferabile zăcămintele de anhidrit, iar pentru ghips se cere un conținut mai mic de 9% silice.

Studiul procesului tehnologic de fabricare conjugată a acidului sulfuric și a cimentului portland din diverse sorturi de ghips și argile, după condițiile locale de zăcămînt, cer ani de încercări pentru a stabili condițiile optime de amplasament și tehnologie.

În sectorul chimic s-a studiat procesul tehnologic de obținere a gazelor cu SO_2 concomitent cu fabricarea clincherului de ciment portland, folosindu-se sorturile de ghips puțin silicioase și argile din regiune. A rezultat necesitatea continuării acestor încercări, folosindu-se un cuptor dintr-o linie de ciment existentă, pentru verificarea rețetei finale de fabricație propuse, cu o probă medie de ghips și cu argile din vecinătatea amplasamentului ales, ținînd seamă de experiența dobîndită în acest domeniu în alte țări. Se recomandă antrenarea specialiștilor în ciment în colectivele de vizitare a fabricilor de acid sulfuric din ghips existente în alte țări, ca R.D.G. și R.P.P.

S-a studiat obținerea concomitentă de gaze cu SO_2 și clincher de aluminați de calciu din ghips și bauxită, folosindu-se bauxite puțin silicioase și se recomandă continuarea cercetărilor cu materiale silicioase, în vederea fabricării concomitente de acid sulfuric și alumină.

Se constată că valorificarea ghipsului la acid sulfuric și clincher prezintă avantaje la investiții și preț de cost, pe linia valorificării chimice, dar și dezavantaje pe linia fabricației de ciment.

Întrucît, din punct de vedere economic, produsul principal este acidul sulfuric, iar din punct de vedere al fabricației, produsul principal este clincherul portland, se propune să se formeze un colectiv mixt din delegați ai IPROCHIM și Institutului de materiale de construcție, care să elaboreze un studiu tehnico-economic al profilului fabricii respective, în comparație cu două fabrici distincte de acid sulfuric și ciment portland, de capacități echivalente.

Se propune să se instituie o comisie mixtă din delegați ai M.I.P.C. și ai Ministerului Construcțiilor, pentru a aviza asupra oportunității includerii în planul de perspectivă a unei fabrici conjugate de ciment portland și acid sulfuric.

Sarcina de a identifica zăcămintele de ghips puțin silicioase și deschiderile miniere pentru determinarea și omologarea rezervelor de ghips industrializabile revine Întreprinderii de explorări și construcții miniere din M.I.P.C. Se recomandă identificarea cu precădere a zăcămintelor de anhidrit și ca zăcămintele omologate să aibă o rezervă de peste 20 milioane tone și identificarea zăcămintelor de argilă în apropierea amplasamentului propus, corespunzătoare calitativ și cantitativ.

Pentru valorificarea unor zăcăminte de ghips mai mici sau mai silicioase, se propune continuarea cercetărilor începute la ICECHIM pentru fabricarea sulfatului de sodiu necesar industriei de celuloză, din ghips, dolomită și sare, prin carbonatare, cu obținerea concomitentă a clorurii de magneziu.

Se propune să se predea întregul material documentar discutat la consfătuirea de la Cluj secției de specialitate ASIT de materiale de construcții, pentru studierea lor în vederea organizării unei discuții tehnice de informare reciprocă, pentru stabilirea unui punct de vedere comun, privind fabricarea concomitentă a cimentului portland, a cimentului aluminos și a acidului sulfuric din ghips și anhidrit.

Discuțiile ample din consfătuire au arătat oportunitatea și importanța lămuririi problemei fabricării concomitente a acidului sulfuric și cimentului din ghips, complexitatea acestei probleme și eforturile multilaterale și îndelungate care se cer pentru stabilirea parametrilor de proiectare, în vederea aplicării industriale a procedeului în perspectivă.

*) Referatul a fost publicat în Revista de Chimie nr. 10/1958.

★

TÎRGUL DE PRIMĂVARĂ DE LA LEIPZIG

La 1 martie 1959 s-a deschis la Leipzig tradiționalul tîrg internațional de primăvară.

S-au anunțat pentru participare circa 9 500 exponanți din peste 43 de țări.

Tîrgul va ocupa o suprafață de aproximativ 290 00 m², cu 16 clădiri, 22 hale și 17 pavilioane, în care vor fi expuse produse din toate sectoarele industriale.

Dintre țările participante, cei mai mari expozanți sînt U.R.S.S., R. Cehoslovacă și R. P. Chineză. De asemenea, participă o serie de firme din apus și în special din Anglia, Suedia ș. a.

Tîrgul de la Leipzig constituie un bun prilej pentru schimbul de experiență între țările participante, precum și un loc de manifestare practică a întrecerii pașnice dintre cele două lagăre.

Pavilionaele țărilor lagărului socialist s-au bucurat de un mare succes la tîrgurile anterioare. Exponatele prezentate în acest an vor cuprinde un sortiment mult mai bogat și vor ocupa un loc însemnat în cadrul expoziției. Numai pavilioanele R. P. Chineze vor ocupa o suprafață de peste 6 000 m².

CONTROLUL CHIMIC ÎN INDUSTRIA DE CIMENT A U.R.S.S. *)

Candidat în ştiinţe tehnice V. V. Măşleaeva
Moscova

În legătură cu cerinţele crescînde care apar în diverse ramuri industriale faţă de constanţa şi calitatea produselor, s-a ridicat problema găsirii unor metode rapide de control chimic.

Pentru industria de ciment a U.R.S.S., a cărei producţie a crescut vertiginos în ultimii ani, aceasta are o însemnătate deosebită pentru mărirea productivităţii cuptoarelor de clincher, ţinînd seamă că dezvoltarea producţiei de materii prime nu păstrează întotdeauna acelaşi ritm cu creşterea agregatelor de prăjire.

Necesitatea controlului chimic al compoziţiei chimice a materiilor prime este impusă, de asemenea, şi de mărirea sortimentului de cimenturi, compoziţia chimică a unora fiind foarte strict reglementată.

Pentru controlul rapid şi exact al producţiei de ciment s-au folosit cele mai noi descoperiri în domeniul chimiei analitice anorganice.

În multe fabrici, pentru controlul continuu se utilizează metode rapide de analiză, studiate în ultimii ani, utilizîndu-se reactivi organici, complexoni şi cationiţi; de asemenea, se utilizează fotocolorimetria şi fotometria în flacără care, pe lîngă rapiditate, se caracterizează şi printr-un grad mare de precizie.

Avantajele metodelor fotocolorimetrice şi fotometrice în flacără constau în faptul că ele permit automatizarea controlului chimic, ceea ce va mări în mod simţitor productivitatea muncii, ca şi precizia rezultatelor obţinute.

Trebuie remarcat că pentru obţinerea unor rezultate mai exacte la efectuarea analizelor, atît a celor clasice, cît şi a celor rapide, s-au utilizat la elaborarea metodelor de analiză ultimele rezultate teoretice în domeniul analizei chimice, de exemplu în analiza cantitativă, teoria coprecipitării. După cum se ştie, caracterul şi gradul de coprecipitare a ionilor depinde de ordinea introducerii reactivilor, de viteza de precipitare, de concentraţia soluţiei şi de timpul de interacţiune a soluţiei cu precipitatul. Pe suprafaţa fazei solide se adsorb cel mai intens ionii de acelaşi fel sau ionii care formează cu ionii precipitatului compuşi greu solubili sau greu disociabili. Tot ca o coprecipitare poate fi considerat fenomenul de incluzie, care constă în înglobarea de către particulele precipitatului a unor adaosuri de substanţe străine din soluţie, care nu totdeauna pot fi îndepărtate prin spălare. În cadrul acestui fenomen de incluzie, se consideră includerea mecanică a adaosurilor, ca şi formarea unor cristale mixte de precipitat cu adaosurile precipitate (izomorfismul). După gradul de solvatare, precipitatele se împart în liofobe şi hidrofobe, care se caracterizează cu un grad mai mic de solvatare (precipitate cristaline), astfel ca tartratul de calciu, sulfatul de bariu, fosfatul de magneziu şi altele şi precipitatele liofile sau hidrofile, aşa-numitele precipitate amorfe cu grad mare de solvatare.

Cercetările de structură cu ajutorul razelor X şi electrografice au arătat că precipitatele amorfe dau diagrame cu interferenţe cristaline puternice şi de aceea este mai corect ca precipitatele să nu fie numite amorfe şi cristaline, ci liofile şi liofobe. Precipitatele liofile, ca de exemplu acidul salicilic, hidroxidul de aluminiu şi de fier, sînt foarte sensibile la metoda de precipitare. La o precipitare înceată, mai ales din soluţii diluate, precipitatele liofile se solvatează foarte puternic, dînd precipitate necorespunzătoare în ceea ce priveşte puritatea, viteza de precipitare şi filtrabilitatea. La o precipitare rapidă, mai ales din soluţii concentrate, se obţin precipitate mai puţin solvatate şi mai curate, deoarece ele au o suprafaţă mai puţin întinsă şi se filtrează rapid. Precipitatele de $Al(OH)_3$ şi de $Fe(OH)_3$ obţinute prin precipitare din volume mari sînt impurificate cu adaosuri de Ca şi Mg, de care nu întotdeauna se poate scăpa prin reprecipitare, dacă aceasta se face din soluţie diluată.

S-a mai determinat că din precipitatele de oxalat de calciu, sulfat de bariu etc., dacă sînt păstrate timp îndelungat, chiar la rece, are loc o mărire însemnată a coprecipitării altor ioni din soluţie şi se obţin rezultate mărite. De aceea, în cele mai recente metode de analiză se recomandă filtrarea precipitatelor imediat după completa limpezire a soluţiei deasupra precipitatului.

La Institutul de chimia silicaţilor de pe lîngă Academia de Ştiinţe a U.R.S.S. s-au întreprins cercetări amănunţite asupra condiţiilor de polimerizare a acidului silicic, funcţie de : aciditatea soluţiei, temperatura şi timpul de deshidratare a precipitatului. S-a determinat că se poate realiza polimerizarea completă a acidului silicic prin ridicarea temperaturii de deshidratare la 110°C şi mărirea aciditătii soluţiei pînă la 8 *n*. Cea mai completă separare a acidului silicic din soluţie şi cea mai mică coprecipitare a hidroxizilor de aluminiu şi fier se obţine utilizîndu-se soluţii de acid clorhidric concentrat, pentru separarea acidului silicic şi diluat (1 : 95 sau 1 : 99) pentru spălarea lui.

În concordanţă cu indicaţiile teoretice de mai sus şi cu experienţele efectuate, s-a introdus o modificare a metodei de precipitare a hidroxizilor de aluminiu şi fier şi coagularea acidului silicic, ele fiind precipitate liofil. Coagularea acidului silicic se face dintr-o soluţie concentrată de acid clorhidric, iar precipitarea hidroxizilor din volume mici (circa 100 ml). Precipitarea calciului ca oxalat, a magneziului ca fosfat, a trioxidului de sulf ca sulfat de bariu, se efectuează din soluţii diluate (250—300 ml), deoarece aceste precipitate sînt liofobe.

Pentru pregătirea amestecului de materii prime cu o compoziţie chimică dată, este neapărat necesară determinarea conţinutului de SiO_2, a oxizilor de Al, Fe, Ca, iar pentru fabricile care utilizează materii prime cu un conţinut mărit de Mg, este necesară determinarea MgO. Pentru determinarea SiO_2, în momentul de faţă — afară de metoda clasică cu dublă separare şi verificare a acidului silicic — din punct de vedere al purităţii, se utilizează pe scară mare metoda care foloseşte un agent de coagulare pentru separarea SiO_2 cum şi metoda fotocolorimetrică care, pe lîngă rapiditate, dau şi precizie. Drept agent de coagulare se utilizează neelectroliţi — substanţe organice (gelatină, cazeină, clei ş.a.) sau electroliţi puternici, în cea mai mare parte sărurile unor acizi tari şi baze slabe (NH_4Cl şi altele). La metoda de coagulare cu gelatină, cea mai completă separare a acidului silicic are loc dintr-o soluţie concentrată de acid clorhidric, obţinîndu-se precipitate atît de pure încît nu mai este necesară verificarea purităţii acidului silicic.

La analiza minereurilor care nu se descompun cu acizi este recomandabil să se utilizeze, în locul topirii materialului, o topire cu o cantitate dublă de carbonat de sodiu, la o temperatură de 1 000°C, timp de 3—5 min, sau la 700—800°C, timp de 10 min. În acest caz, se micşorează cantitatea de ioni de sodiu introduşi, care acţionează în mod dispersant asupra precipitatului de acid silicic şi în acelaşi timp se obţine o trecere rapidă a cimentului în stare solubilă.

Metoda de coagulare cu clorură de amoniu poate fi aplicată numai pentru analiza clincherului şi a cimentului fără adaosuri minerale, afară de ghips ; în acest caz, metoda dă rezultate mai bune, fără verificarea purităţii. Metoda este inclusă în proiectul de standard internaţional pentru metoda de analiză chimică a cimentului.

Metodele de analiză fotocolorimetrice au căpătat o mare răspîndire în ultimii ani, nu numai în industria metalurgică, ci şi în cea a cimentului şi în alte ramuri industriale. Aceste metode de analiză se utilizează pentru determinarea unui număr mare de oxizi, de exemplu al bioxidului de siliciu,

*) Lucrarea a fost susţinută în cadrul *Conferinţei Naţionale a Chimiştilor Analişti*, Bucureşti, 1958.

oxidului de aluminiu, oxidului de fier etc.; se lucrează cu cantităţi mici de soluţii foarte diluate.

La determinări se utilizează atît metoda construirii curbei de etalonare, cît şi metoda de comparare a unei soluţii de cercetat şi cea a unei soluţii etalon. Principiul determinării acidului silicic pe cale colorimetrică — după cum se ştie — constă în formarea unui complex de culoare galbenă, de heteropoliacid silicomolibdenic, cu compoziţie variabilă, care se formează ca rezultat al reacţiei dintre acidul silicic şi molibdatul de amoniu, în mediu acid.

Determinarea colorimetrică a acidului silicic se efectuează pe baza complexului galben care se formează sau pe calea reducerii lui la un complex silicomolibdenic de culoare albastră, care se caracterizează printr-o sensibilitate mai mare la colorimetrare.

Ca reducător, se utilizează acidul ascorbic, hicro~hinona, clorura de zinc şi altele.

Cel mai important moment în procesul analizei fotocolorimetrice este obţinerea tuturor componentelor în stare solidă. Măsuri de precauţie deosebite trebuie luate faţă de acidul silicic, care formează cu uşurinţă răşini sau se separă sub formă insolubilă. Rezultate bune se obţin la topirea materialului cu o cantitate de 8—10 ori mai mare de carbonat de sodiu şi borax (3 : 1), tratarea topiturii cu apă şi dizolvarea ei, cu atenţie, cu acid clorhidric.

La analiza clincherului şi a cimentului fără adaosuri minerale, afară de ghips, cum şi a altor silicaţi solubili, metoda fotocolorimetrică de determinare a acidului silicic nu este prea satisfăcătoare, ţinînd seamă că aceste materiale se dizolvă uşor în acizi, dar totuşi este greu să se ajungă la o completă trecere a acidului silicic în stare solubilă; utilizarea metodei topirii, în cazul de faţă, nu are sens, deoarece prelungeşte durata analizei.

Curba de etalonare, după cum se ştie, se construieşte după o soluţie etalon de acid silicic preparată dintr-o cantitate de şlam sau de clincher care se utilizează ca etalon şi pentru determinarea aluminiului şi a fierului. În cazul utilizării metodei fotocolorimetrice se determină şi hidroxidul de aluminiu, însă, la alte metode de control, conţinutul acestuia — în majoritatea cazurilor — se calculează din diferenţa între suma sesquioxizilor şi conţinutului de oxid de fier.

Metodele colorimetrice de determinare a hidroxidului de aluminiu se bazează pe formarea unor compuşi complecşi coloraţi, a ionului de aluminiu cu reactivi organici, ca: aluminon, stilbazo, arsenazo, negru de eriocrom etc. Aceste determinări sînt stînjenite de prezenţa în soluţie a ionului de fier trivalent, care formează cu reactivii enumeraţi mai sus, de asemenea, compuşi complecşi coloraţi. Determinările se fac după reducerea ionilor de Fe^{3+} la Fe^{2+}.

Metoda este destul de simplă şi precisă, totuşi o aplicare a ei pe scară mai largă este împiedicată de multe ori din cauza lipsei de reactivi organici destul de puri.

Determinarea oxidului de fier se face prin metoda fotocolorimetrică, utilizîndu-se formarea unui complex al fierului cu ionul de tiocianat de culoare roşie sau cu acidul sulfosalicilic în mediu alcalin de culoare galbenă. Ultima metodă prezintă avantajul unei stabilităţi mai mari a complexului colorat obţinut. Destul de relativă şi precisă este şi metoda iodometrică de determinare a oxidului de fier. Determinarea oxidului de calciu şi, mai ales, a oxidului de magneziu, se efectuează în momentul de faţă în multe institute şi uzine prin metoda complexometrică, titrîndu-se cu complexonul III (versenat de sodiu şi trilon B), la o anumită aciditate a soluţiei (la pH = 9 — 10 pentru determinarea magneziului şi la pH = 12—13 pentru determinarea calciului). Pentru aceasta se utilizează indicatori coloraţi — murexid (purpurat de amoniu) — pentru determinarea calciului şi eriocrom negru T — pentru determinarea magneziului.

Deoarece la determinarea rapidă a calciului, ionii de aluminiu şi fier deranjează titrarea calciului cu complexonul, titrarea se efectuează după prealabila lor îndepărtare. Avînd în vedere faptul că magneziul nu formează un compus cu murexidul, prezenţa lui în cantităţi relativ mari nu deranjează determinarea calciului. Metoda complexometrică de determinare a magneziului este superioară celei clasice, gravimetrice, datorită faptului că evită erorile de la coprecipitare, cîntărirea şi calcinarea precipitatelor. Analiza complexometrică a magneziului durează numai 5—10 min. În cazul cînd este neapărat necesar să se determine conţinutul de oxid de calciu şi magneziu prin metoda complexometrică, în aceeaşi soluţie, se recomandă ca, după separarea hidroxidului de fier şi de aluminiu, să se titreze calciul cu complexonul III în prezenţa indicatorului murexid, apoi să se distrugă murexidul prin fierbere, iar după obţinerea acidităţii necesare a soluţiei, să se titreze magneziul cu complexon, în prezenţa indicatorului negru eriocrom T.

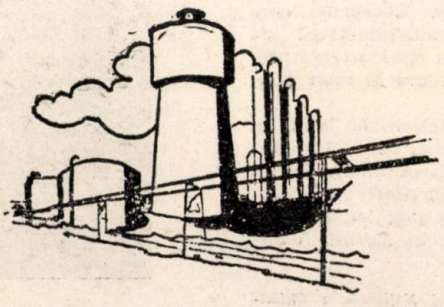
Concomitent cu metodele complexometrice, pentru analiza silicaţilor se mai utilizează şi răşinile schimbătoare de ioni. Astfel, pentru determinarea sulfatului de calciu din ciment, se utilizează cationiţi. Metoda se bazează pe o descompunere parţială a cimentului la agitarea lui cu o soluţie de acid boric 5%; ghipsul trece în stare solubilă, urmează o absorbţie dinamică a cationilor şi titrarea cu o soluţie de hidroxid alcalin a acidului sulfuric format. Acidul boric şi acidul silicic prezenţi în soluţie nu sînt titraţi de hidroxidul de sodiu în prezenţa indicatorului metiloranj. Determinarea conţinutului de oxizi ai metalelor alcaline în ciment interesează în momentul de faţă multe laboratoare uzinale, în legătură cu reîntoarcerea în cuptoare a unor cantităţi mari de pulberi îndepărtate cu ajutorul filtrelor electrice şi care conţin cantităţi destul de mari de alcalii.

Determinarea metalelor alcaline se poate efectua destul de rapid şi precis cu ajutorul fotometrului în flacără. Cu ajutorul unui pulverizator şi al unui arzător, soluţia de cercetat se introduce în flacără acetilenică, sub forma unei ceţi; radiaţiile corespunzătoare potasiului şi sodiului se separă cu ajutorul unor filtre, iar intensitatea se determină pe cale fotocolorimetrică. Rezultatele se determină cu ajutorul unor curbe de etalonare.

Ultimele realizări în chimia teoretică au găsit o largă utilizare în Uniunea Sovietică.

În concordanţă cu lucrările executate, au fost puse la punct metodele clasice de analiză a cimentului ducînd la rezultate mai precise, iar în standarde s-au introdus noi metode de analiză care ajută laboratoarelor uzinale să obţină rezultate rapide şi destul de exacte.

Acestea vor da posibilitatea dării în exploatare a unui clincher de compoziţie chimică precisă.



APARATE COLORIMETRICE PENTRU DETERMINAREA UNOR URME DE COMPONENTE ÎN GAZE*)

Magister ing. Zygmunt Lada şi Ştefan Wassak
Institutul de Chimie Generală
Secţia Analitică
Varşovia

Necesitatea crescîndă a unui control de puritate a gazelor atît în industria chimică, cît şi în alte sectoare, a ridicat din ce în ce mai mult problema determinării exacte a conţinutului în componenţi nocivi în gaze. De multe ori un astfel de control trebuie efectuat în mod continuu. Căutîndu-se o

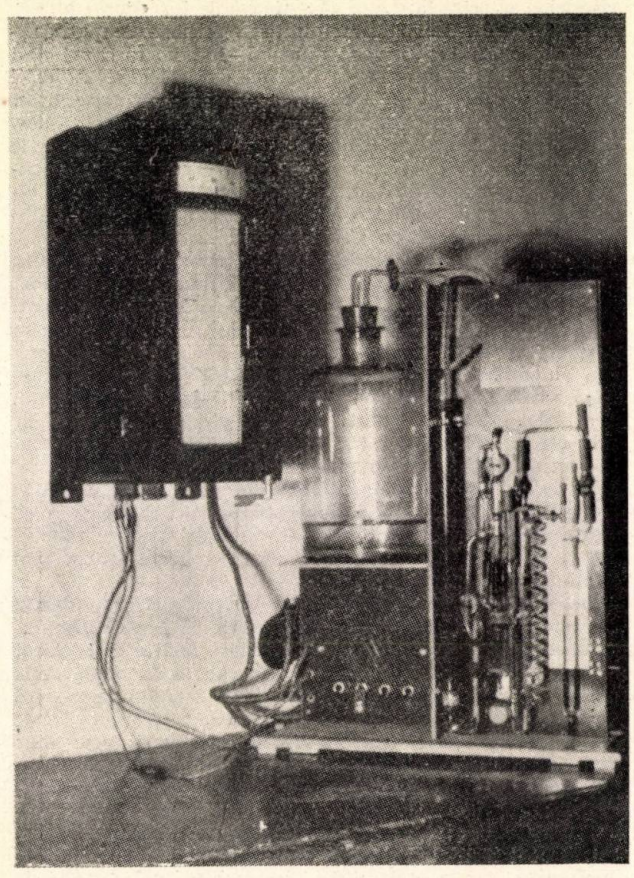


Fig. 1.

soluţie a acestor probleme care să se aplice industrial, s-a căutat să se găsească o aparatură universală în care reactivul să acţioneze asupra componentei respective, în circuit închis. Încercările în această problemă au fost duse în două direcţii, şi anume: construirea unor aparate corespunzătoare, de conductometrie şi colorimetrie, plecînd de la ipoteza că pe aceste două căi se pot determina majoritatea impurităţilor gazelor ce prezintă interes în industrie. Lucrările care au fost conduse pentru aparatura conductometrică de către Waclawik au dus la construcţia unui aparat prevăzut cu dispozitiv de înregistrare ce lucrează în mod continuu şi automat (fig. 1).

Cu acest aparat se pot înregistra şi determina bioxidul şi oxidul de carbon în cantităţi mai mici chiar de 0,01% volume; de asemenea, poate fi adaptat la dozarea amoniacului, a apei etc. [1, 2, 3]. Cu această ocazie s-au construit dispozitive pentru prepararea de amestecuri de gaze cu un conţinut anumit şi exact cunoscut de urme de un anumit component [4].

*) Lucrarea a fost susţinută în cadrul *Conferinţei Naţionale a Chimiştilor Analişti*, Bucureşti, 1958.

Lucrările în domeniul aparaturii de colorimetrare au dus la dezvoltarea a două prototipuri, şi anume: unul lucrînd cu două fascicule, ca un fotocolorimetru, aparat destinat unui lucru continuu, precum şi un alt aparat lucrînd ca un colorimetru optic, aparat destinat, în special, măsurătorilor periodice (deci un lucru discontinuu).

Punctul de plecare în cercetările dozărilor colorimetrice de urme de impurităţi în gaze s-au bazat pe punerea la punct a unei metode de determinare a cantităţilor mici de oxigen în etenă, lucrare executată de Brady [6]. În continuarea lucrărilor, s-a cercetat soluţionarea printr-o metodă proprie, şi anume construirea şi perfecţionarea unui analizator monofascicular automat pentru determinarea şi dozarea oxigenului în gaze ce conţin hidrogen [7]. Acest aparat a fost introdus, la sfîrşitul anului 1955, într-o industrie unde s-a dovedit a fi util la dozarea oxigenului între limitele unui conţinut de 0—0,10% volume şi 0—0,50% volume (fig. 2).

Faţă de modificările metodei lui Brady, care au fost publicate pînă în prezent şi de aparatele ce folosesc această metodă, metoda pusă la punct de noi se distinge prin modificarea domeniului de concentraţie, precum şi printr-un consum redus al gazului analizat (2 l/h).

O dozare periodică a oxigenului în gaze, în limitele de 0—1,0% vol., 0—0,10% vol. şi chiar sub 0,01% vol. este posibilă cu un aparat vizual [10], de o construcţie complet originală în comparaţie cu acele descrise în literatură [11, 12]. Aparatul (fig. 3) are 3 vase de colorimetrare aşezate unul lîngă altul, Nk_1, Nk_2 şi Nk_3. Prin primul vas, Nk_1, curge o soluţie slab alcalină, colorată în roşu intens, de antrachinon-sulfat acid de sodiu şi trece în serpentina *Sp*, în care venind în contact cu gazul de analizat, reacţionează şi se decolorează (oxidează) într-o proporţie ce corespunde conţinutului de oxigen. Soluţia curge mai departe prin vasul separator *Sep* şi al doilea vas de colorimetrare Nk_2 pînă ajunge la o coloraţie stabilă corespunzătoare conţinutului de oxigen. Reactivul parţial oxidat ajunge la coloana de reducere în care se regenerează, adică se recolorează intens roşu, iar apoi revine la primul vas de colorimetrare. El circulă deci în aparat într-un circuit închis, reacţionînd întîi cu gazul de analizat, iar apoi regenerîndu-se în coloana de reducere. După aceea ajunge în vasul de colorimetrare Nk_3 unde este adus la aceeaşi nuanţă (după ce a fost curăţat în prealabil de oxigen în coloana *Ko*)

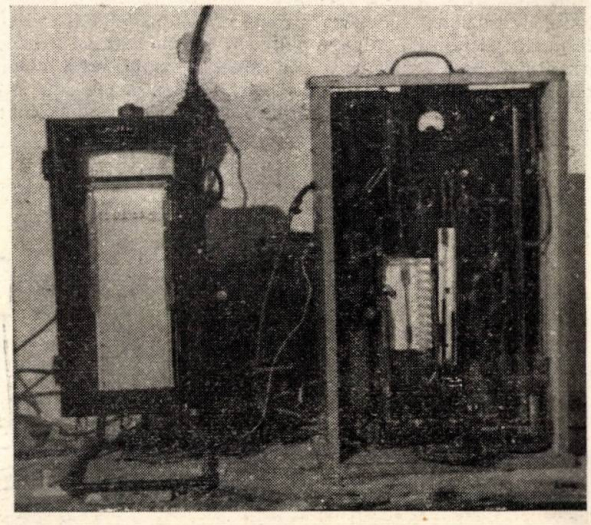


Fig. 2.

de către gazul ce conține o anumită cantitate de oxigen, dozată electrolitic în vasul *C*. Din amestecul de gaz cunoscut care a reacționat cu reactivul, cantitatea de curent a electrolizei, presiunea și temperatura măsurată, se calculează conținutul de oxigen în procente de volum. Durata unei determinări este de 30 minute, la un consum de 2 l gaz.

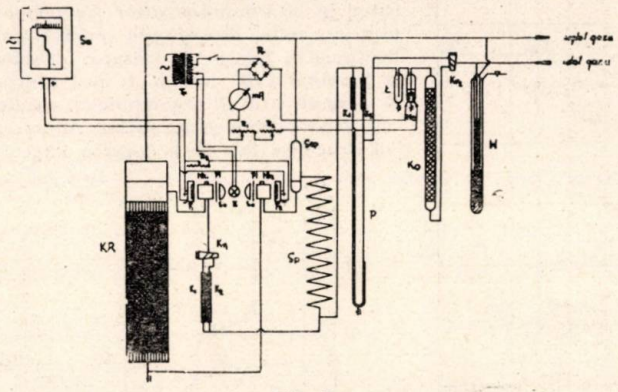


Fig. 3.

Întregul aparat este montat pe o placă de sticlă organică și este protejat de un clopot confecționat din același material. Coloana de reducere este fabricată din aceeași sticlă organică. Cele trei vase de colorimetrare cu robinetele de o construcție corespunzătoare sînt construite într-un bloc de metaacrilat de polimetil (fig. 4).

Ultima perfecționare o formează un aparat cu două fascicule ce se folosește la dozarea clorului.

Principiul determinării clorului în gaze constă în oxidarea unei soluții de iodură de potasiu cu formarea unei cantități echivalente de iod. Iodul format colorează soluția reactivului în galben. Gradul de colorare depinde de conținutul de clor

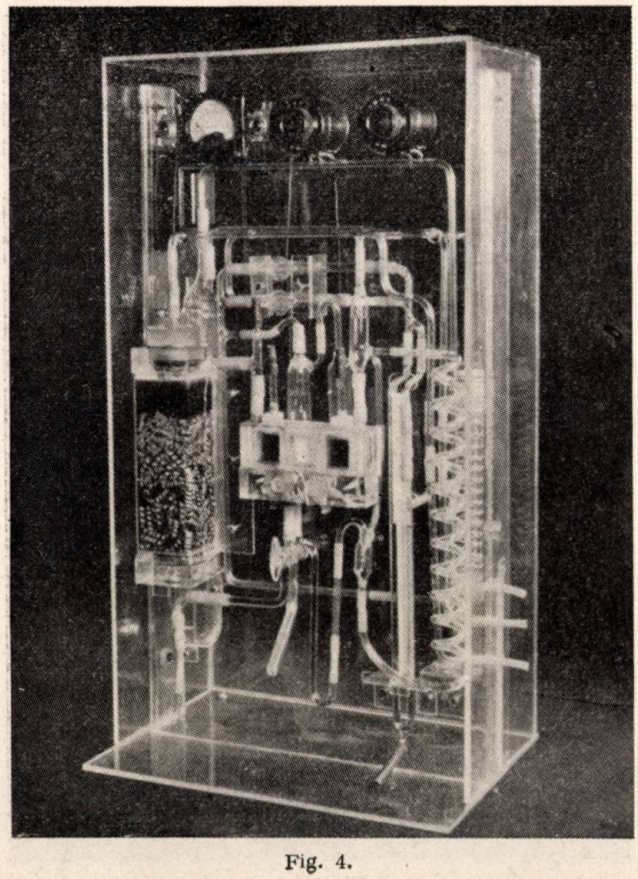


Fig. 4.

din gazul analizat, fiind măsurat automat pe cale fotocolorimetrică și totodată înregistrat.

Aparatul se compune principial din trei părți (fig. 5).

1. Partea în care reacționează reactivul cu gazul de analizat.
2. Partea ce servește la calibrarea analizatorului.
3. Partea optică și dispozitivul de înregistrare.

Prima parte se compune din coloana de regenerare *K*, umplută cu cărbune activ care adsoarbe iodul din reactivi după contactul cu clorul, vasele de colorimetrare Nk_1 și Nk_2, serpentina *Sp*, separatorul *Sep*, fluometrul *P* și dispozitivul de egalizare a presiunii *W*.

A doua parte a aparatului se compune din coloana *Ko* care separă gazul de clor și care este umplută cu un amestec de soluție de iodură de potasiu și soluție de tiosulfat de sodiu, un vas electrolitic *Ne* și un colector de picături *L*. Vasul electrolitic, care este umplut cu o soluție diluată de acid clorhidric, folosește la dozarea electrolitică a anumitor canti-

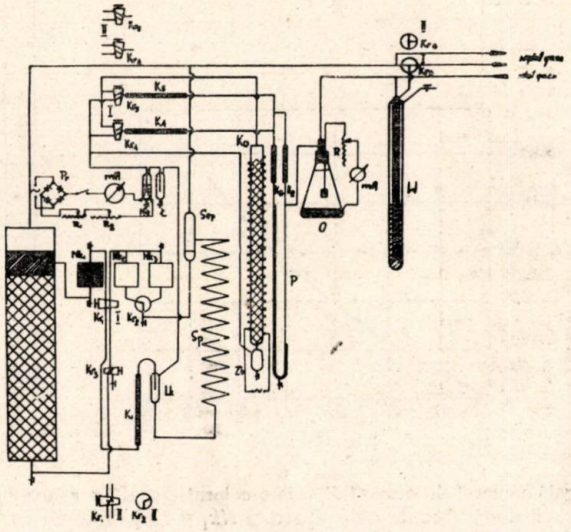


Fig. 5.

tăți de clor în gaz. Ca sursă de curent pentru electroliză s-a folosit un redresor *Pr* sistem Graetz, care a fost alimentat de la rețea prin transformatorul *Tr*. Pentru reglarea curentului necesar electrolizei, se folosesc rezistențele R_1 și R_2, cum și microampermetrul *mA*.

Partea optică se compune din doi condensatori *So*, rezistența R_3 și becul *Z* care se alimentează cu un curent stabilizat al transformatorului legat de rețea. Pentru înregistrarea rezultatelor se folosește un agregat termometric de înregistrare, avînd ca domeniu de măsurare de la 0 la 32 mV.

Coloana de regenerare, vasele de colorimetrare, lentila și clopotul de protecție al sistemului optic au fost construite din metaacrilat de polimetil. Deoarece sticla organică este atacată de iod în soluție acidă, s-a lucrat cu reactivul exact la $p\mathrm{H} = 7$.

Efectul analizatorului. Gazul analizat ajunge prin compensatorul de presiune *W* (sau un sistem de compensare corespunzător) care asigură un curent de gaz constant, prin fluometrul etalonat cu gazul analizat la serpentina *Sp*, în care se găsește gazul ce conține clor; iar aici are loc reacția cu soluția incoloră de iodură de potasiu. În aparatul *Sep* urmează o separare a gazului de lichid. Gazul curge din separator către exterior, iar reactivul, mai mult sau mai puțin colorat, curge în vasul de colorimetrare Nk_2, iar de aici în coloana de regenerare *Kr* în care este separat de iod de către cărbunele activ. Din coloana *Kr*, reactivul incolor curge prin vasul de colorimetrare Nk_1 de comparare, iar apoi, în funcție de conținutul de clor al gazului analizat, prin capilarele K_1 sau K_2 care determină cantitatea de reactiv adăugată și revine în serpentina *Sp*. Deci reactivul circulă într-un circuit închis, în care reacționează cu clor în serpentina *Sp* și se regenerează în coloana *Kr*.

Ambele elemente fotoelectrice cu seleniu F_1 și F_2 sînt conectate diferențial, ceea ce înseamnă că la o cantitate de curent

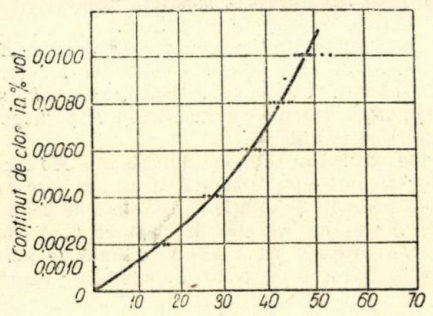


Fig. 6.

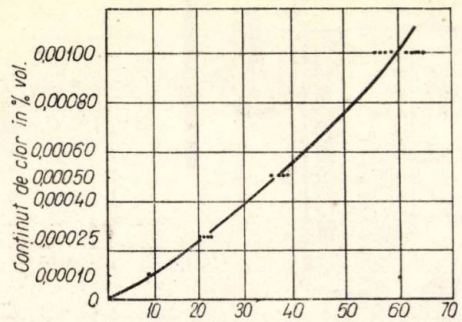


Fig. 7.

egală a sursei de curent Z și la o colorație egală a reactivului în cele două vase de colorimetrare Nk_1 și Nk_2, valorile curenților ambele fotoelemente se compensează, iar indicațiile instrumentului de măsură și înregistrare arată 0 (centrarea pe 0). Dacă reactivul din vasul Nk_2 se colorează, în acest caz curentul din F_2 va fi mai slab din cauza absorbției luminei incidente mai slabe, astfel încît rezultanta celor două curente nu mai este bună, iar acul instrumentului de măsurat va prezenta o deviere proporțională cu colorația și deci cu cantitatea de clor din gaz. Avantajul folosirii sistemului diferențial al fotoelementelor constă în micșorarea efectului dăunător al variației intensităților sursei de lumină (în urma oscilațiilor de tensiune ale sursei de curent) și a temperaturii.

Etalonarea analizatorului constă într-o dozare electrolitică de anumite cantități de clor în vasul *Ne*. Gazul a fost în prealabil curățat de urme de clor în coloana *Co*, iar valorile au fost înregistrate pe hîrtia diagramei din dispozitivul de măsurare. Pe baza datelor obținute pe această cale se trasează, pentru diferite conținuturi de clor, curbe de măsurare necesare pentru diferitele domenii de valori. Fig. 6 și 7 arată dependența curbelor de conținutul de clor, în volume la % (unitățile de măsură sînt ale hîrtiei de diagramă) pentru domenii de 0—0,10 și 0—0,0010 volume la 100. După cum se vede din diagramă, eroarea relativă a indicațiilor este de 10% dacă se ține seamă de indicațiile extreme ale aparatului de măsurat.

Fig. 8 și 9 arată conținutul de clor pentru ambele domenii de măsurare ce au fost înregistrate de dispozitivul de scriere și înregistrare.

Fig. 10 arată aparatul în ansamblu.

În momentul de față se efectuează încercări asupra folosirii aparatului descris pentru determinări de oxigen în concentrații de zecimi de miimi de % vol.

Aparatele descrise mai sus, cu toate că sînt de construcție diferită, au următoarele caracteristici comune :

1. Construcția aparatelor nu este deosebit de complicată. Ca material de construcție s-a folosit în special sticlă organică.

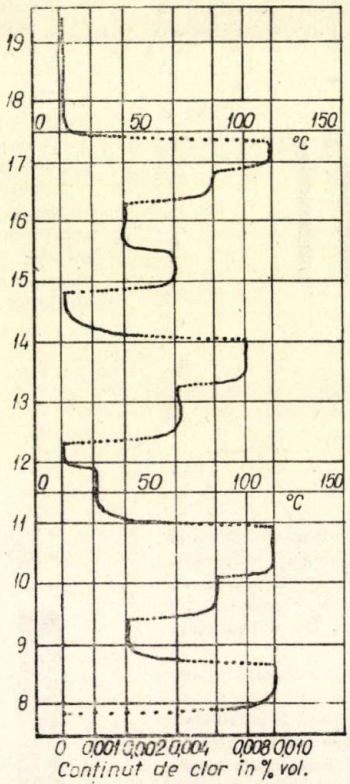


Fig. 8.

ceea ce permite o vizibilitate clară și o rigiditate mecanică a construcției. Toate elementele constructive sînt foarte ușor accesibile.

2. Interșanjabilitatea mediului de reacție și a umpluturii coloanei de regenerare fac posibil ca aparatul să fie aplicat și la determinarea altor componenți în urme, astfel, de exemplu aparatul conductometru folosit la dozarea oxidului și bioxidului de carbon a fost utilizat la dozarea și a altor componenți alcalini sau acizi, precum și umidității. Aparatele colorimetrice folosite la dozarea oxigenu-

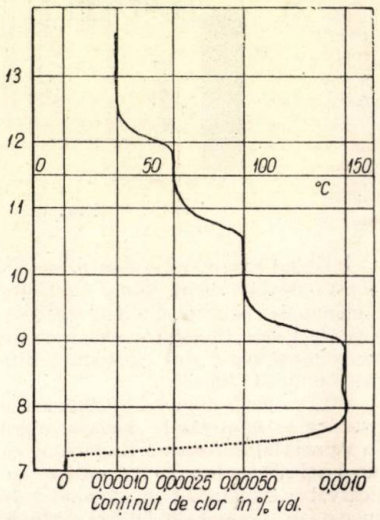


Fig. 9.

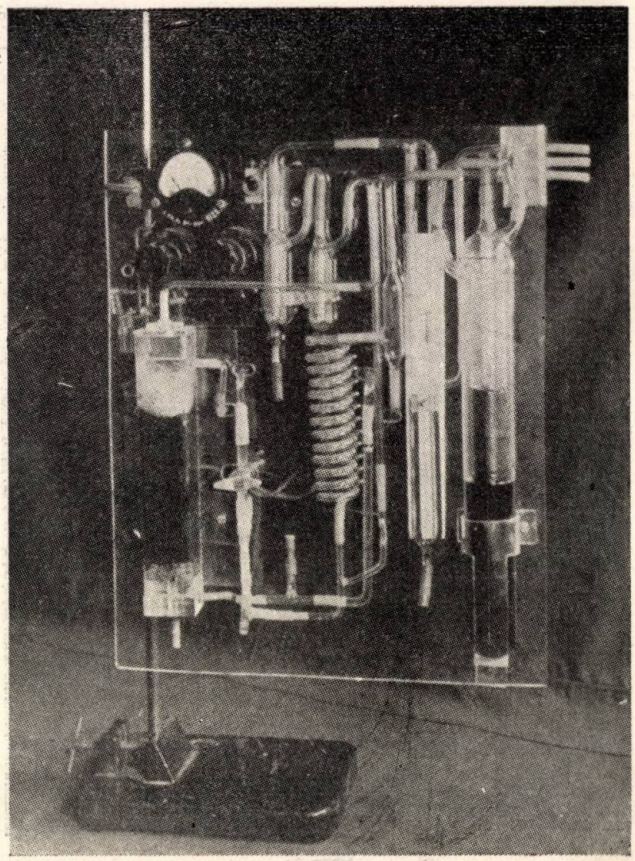


Fig. 10.

lui şi a clorului au putut fi folosite şi la dozarea bioxidului de azot, ozonului, bioxidului de sulf, hidrogenului sulfurat etc.

3. Aparatele lucrează în circuit închis în ceea ce priveşte reactivul, substanţă ce se regenerează în instalaţii corespunzătoare, fapt ce reduce consumul de reactivi comparativ cu aparate ce folosesc o alimentare continuă cu reactivi. Totodată, manipularea este mai simplă. Schimbarea reactivului şi a umpluturii coloanelor se face la intervale de timp mai mari.

4. Aparatele pot fi adaptate la domenii de măsură a concentraţiei diferite în funcţie de dozarea diferitelor substanţe. În acest caz, schimbarea domeniului de măsură se face modificînd concentraţia reactivului folosit sau cantitatea de reactiv în unitatea de timp, sau înlăturînd o anumită parte a componentului gazos care reacţionează cu reactivul.

5. Aparatele posedă o instalaţie în care pot fi dozate componentele ca un gaz pur, adică cu un gaz separat de partea respectivă. Aceste dispozitive permit o verificare ulterioară a exactităţii măsurii aparatului, verificare care se face în mod simplu şi rapid, la faţa locului.

Caracteristicile descrise dovedesc că problema pusă iniţial la construcţia aparatelor a fost rezolvată prin construcţia acestor aparate universale.

Bibliografie

1. Waclawik J., Bericht d. Inst. f. allgem. Chemie, Warszawa.
2. Waclawik J., Chemie anal. (sub tipar).
3. Waclawik J., Pomiary, Automatyka, *4*, 231, 1958.
4. Waclawik J., Chemie anal (sub tipar).
5. Struszynski M., Minczewski J., Waszak S., Waclawik J., Przemysl chem., *9*, 449, 1953.
6. Brady L., Anal. Chemie, *20*, 1033, 1943.
7. Wassak S., Chemie anal., *2*, 376, 1957.
8. Corcoram J. T., Anal. Chemie, *27*, 1018, 1955.
9. Karasek W. F., Loyd R. I., Lupfer D. E., Anal. Chemie, *28*, 993, 1956.
10. Waszak S., Waclawik J., Chemie anal. (sub tipar).
11. Stafford C., Puckett J. E., Grimes M. D., Anal. Chem. *27*, 2012, 1955.
12. Silnerman L., Bradshaw W., Anal Chim. Acta, *14*, 514, 1956.
13. Waszak S., Pomiary, Automatyka, *4*, 228, 1958.
14. Waszak S., Chemie anal. (sub tipar).

ELECTRONOMETRIA CA MIJLOC DE ANALIZĂ *)

Dr. Gh. Pavlovschii şi E. Gruia

Urmărind desfăşurarea fenomenului de emisie spectrală a diferiţilor atomi de metale alcaline, excitaţi cu ajutorul energiei eliberate în reacţii de oxidare, de ardere a substanţelor combustibile, putem constata anumite regularităţi, care permit şi asigură efectuarea analizelor cantitative a elementelor participante.

Prima regularitate constatată se referă la corelaţia dintre intensitatea emisiei sau numărul de cuante emise şi concentraţia soluţiei analizate, sau numărul de atomi emiţători introduşi în reacţie.

Această corelaţie poate fi uşor stabilită cu ajutorul spectrofotometrului, introducînd în flacără cantităţi crescînde de atom emiţător şi înregistrînd indicaţiile fotometrului. Această operaţie este executată în mod obligatoriu de fiecare specialist care se ocupă cu determinarea cantitativă spectral-fotometrică. Analiza spectral-fotometrică se începe chiar cu etalonarea aparaturii în vederea stabilirii corelaţiei între indicaţiile dispozitivului de înregistrare a fotonilor şi concentraţia soluţiei analizate. Este evident că succesul şi garanţia exactităţii rezultatelor analitice depinde de stabilirea corectă a acestei corelaţii.

În tabela 1 sînt trecute, ca exemplu, rezultatele operaţiei de etalonare obţinute la măsurarea emisiei sodiului introdus în flacără în cantităţi crescînde.

Aşezînd valorile astfel obţinute într-un sistem de coordonate, se obţine înfăţişarea grafică a corelaţiei între indicaţiile fotometrului şi concentraţia soluţiei analizate.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA ETALONAREA FOTOMETRULUI SPECTRAL

Valorile N în unităţi de concentraţie	Valorile E experimentale în unităţi de măsură a fotometrului	Valorile E calculate	
		cu formula (1)	cu formula (2)
10	88	86	81
20	159	160	153
30	220	225	216
40	280	284	277
50	330	335	333
60	380	387	387
70	430	428	432
80	470	467	468
90	500	502	505
100	536	527	540
150	670	664	675
200	725	729	720
250	815	806	810
300	850	851	848
		G = 1 240; K = 0,0072	G = 900; K = 0,9908 −log K = 0,004

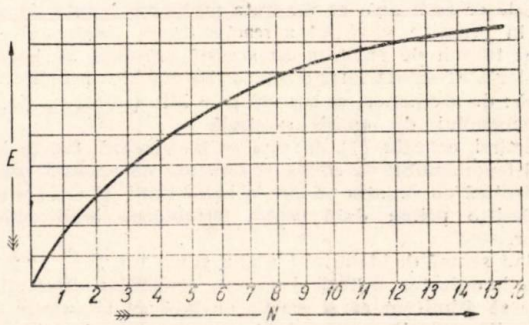


Diagrama I. Rezultatele obţinute la cercetarea fenomenului de adsorbţie a albastrului de metilen pe fibre de bumbac.

Diagrama din fig. 1 reprezintă această înfăţişare grafică.

Cercetînd variaţia tangentei prin care se caracterizează mersul curbei din diagrama 1, se constată că această variaţie se încadrează într-o ecuaţie care este larg folosită pentru interpretarea diferitelor fenomene naturale şi care, de obicei, se desfăşoară conform prevederilor legii probabilităţii.

Această formulă cunoscută are următoarea înfăţişare:

$$\frac{dE}{dN} = K(G-E)\text{; sau, după integrare } \log\frac{G-E}{G} = -KN \quad (1)$$

de unde:

$$\frac{E}{G} = 1 - K^N$$

În această ecuaţie valoarea G este caracteristică pentru izvorul energiei de excitare şi depinde de natura şi condiţiile de oxidare, de ardere a combustibilului.

*) Lucrarea a fost susţinută în cadrul *Conferinţei Naţionale a Chimiştilor Analişti*, Bucureşti 1958.

Analiza matematică a ecuației (1) demonstrează că valoarea E (nr. de cuante de emisie) crește dacă în flacără se introduce un număr din ce în ce mai mare de atomi emițători N. Cu creșterea foarte mare a valorii N, valoarea E ajunge la o valoare limită egală cu G, care reprezintă deci

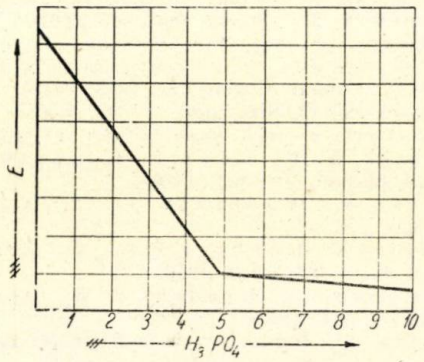


Fig. 2. Diagrama cu rezultatele obținute la titrarea electronometrică a $CaCl_2$ cu acidul fosforic.

numărul maxim de cuante care se eliberează în reacția de oxidare a combustibilului și care pot fi angajate în procesul de emisie a electronului corespunzător.

Rezultă că în cazurile cînd condițiile de oxidare ale combustibilului sînt constante, ecuația (1) servește pentru determinarea concentrației soluției introdusă în flacără. Pentru cazurile cînd concentrația soluției introdusă în flacără este constantă și variază condițiile de oxidare a combustibilului, ecuația (1) servește pentru analiza procesului de oxidare a compușilor organici din care este alcătuit combustibilul. Ecuația (1) servește pentru determinarea numărului de cuante eliberate în procesul de ardere, care pot fi angajate în procesul de emisie a atomului respectiv.

Aceste considerații privitoare la posibilitatea de analiză a combustibilului prezintă un interes teoretic, deoarece ele demonstrează caracterul rațional al formulei (1) pe care se bazează metoda de cercetare electronometrică a reacțiilor chimice.

În cele ce urmează, se vor trata probleme legate de aplicarea în practica analitică a reacției între electronul emițător și fotonii de excitare, iar această aplicație se bazează pe analogia ce există între o reacție chimică și o reacție fotochimică; de asemenea, se bazează pe o interpretare rațională a fenomenului de emisie spectrală.

Cercetînd ecuația (1), în care se încadrează foarte bine mersul fenomenului de emisie, se constată că această ecuație este identică cu ecuația pe care W i l h e l m i și O s t w a l d au folosit-o prima dată pentru formularea legii acțiunii maselor.

Ținînd seamă de ideile lui L e n i n și ale lui B o l t z m a n privitor la unitatea naturii și analogia ecuațiilor diferențiale, trebuie să admitem că și ecuația de față ca și oricare altă ecuație diferențială, este — după cum precizează fizica modernă — o expresie a realității obiective. Ecuația (1) oglindește o regularitate în care se încadrează forma de mișcare, de transformare a materiei ca însușire esențială a particulei materiale adică a electronului, ca factor principal, ca particulă care îndeplinește un rol hotărîtor atît în procesul de transformare chimică, cît și în procesul de transformare fotochimică.

Pe baza acestor considerații, reiese că fenomenul de emisie spectrală este analog cu reacția chimică, deoarece în ecuația noastră găsim dovezi că procesul de emisie se desfășoară în mod analog cu desfășurarea unei reacții chimice, care se petrece între componentele G și N și din care rezultă componenta E. Pentru interpretarea acestei reacții, poate fi folosită și formula (2) în care se încadrează legea acțiunii maselor și care, în cazul de față, poate fi prezentată în felul următor:

$$(G - E)\ N = K.E \qquad (2)$$

Experiența confirmă această analogie. Rezultatele experimentale trecute în tabela 1 demonstrează aplicabilitatea indiscutabilă a ecuației (2) în interpretarea fenomenului de emisie spectrală.

Subliniem că aplicabilitatea legii acțiunii maselor la interpretarea reacțiilor fotochimice nu contrazice legile fundamentale ale fotochimiei enunțate de S e n e b i e r, B u n s e n și E i n s t e i n, care se referă la porporționalitatea între intensitatea energiei de excitare sau numărul de cuante de excitare, între cantitatea de substanță intrată în reacția fotochimică și numărul cuantelor de emisie rezultate. Precizăm că aceste legi sînt aplicabile în mod necondiționat numai în cazurile

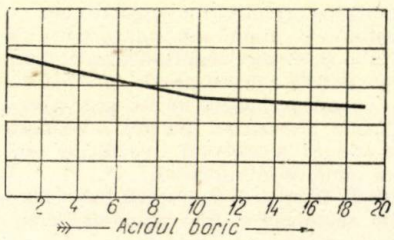


Fig. 3. Diagrama cu rezultatele obținute la titrarea electronometrică a $CaCl_2$ cu acidul boric.

cînd numărul de atomi expuși acțiunii cuantelor de excitare este nelimitat. Cu micșorarea numărului de atomi, fenomenul se desfășoară conform legii probabilității. Adică, procesul de transformare a cuantelor de excitare — G — în cuante de emisie — E —, se desfășoară în așa fel încît gradul de pro-

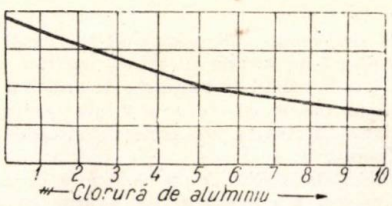


Fig. 4. Diagrama cu rezultatele obținute la titrare electronometrică a $CaCl_2$ cu clorura de aluminiu.a

babilitate va fi proporțional cu numărul de atomi sau de electroni care participă în reacția fotochimică. Prin urmare, pentru interpretarea matematică a fenomenului de emisie spectrală, se poate folosi ecuația de bază a legii probabilității:

$$\log \frac{G - E}{G} = - KN \qquad (3)$$

Pentru a înțelege mai clar analogia dintre reacția chimică și reacția fotochimică trebuie observat că între ecuațiile (1), (2) și (3) și formularea legilor fundamentale de fotochimie

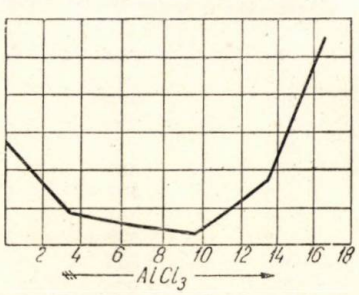


Fig. 5. Diagrama cu rezultatele obținute la titrarea electronometrică a silicatului de calciu cu clorura de aluminiu.

există o analogie perfectă în care se oglindește unitatea obiectivă a fenomenelor naturale.

Avînd în vedere că în reacțiile fotochimice, rolul principal îl îndeplinește electronul optic sau de valență, procesul de emisie va depinde în mare măsură nu numai de numărul

de atomi introduşi în reacţia fotochimică, dar şi de starea energetică a electronului. Ţinînd seamă că reacţia chimică constă, în esenţă, în schimbarea condiţiilor energetice ale electronului, trebuie ca introducerea în reacţia fotochimică a atomilor sau a moleculelor, care intră în reacţia chimică cu atomi emiţători, să provoace o micşorare a numărului de cuante de emisie. Acest fenomen poate fi observat clar urmărind rezultatele experimentale trecute în tabela 2 şi prezentate în diagramele din fig. 2, 3, 4 şi 5.

Tabela 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBTINUTE LA TITRAREA ELECTRONOMETRICĂ A CALCIULUI (20 ml n/10) CU DOZE CRESCÎNDE DE ACID FOSFORIC (ÎN 0,1 MILIMOL)

$CaCl_2$	H_3PO_4	Indicaţiile galvanometrului	$CaCl_2$	H_3PO_4	Indicaţiile galvanometrului
20	0,0	750	20	5,0	100
20	0,5	690	20	5,5	95
20	1,0	620	20	6,0	90
20	1,5	555	20	6,5	85
20	2,0	490	20	7,0	80
20	2,5	420	20	7,5	75
20	3,0	355	20	8,0	70
20	3,5	290	20	8,5	70
20	4,0	225	20	9,0	65
20	4,5	155	20	9,5	60

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute la măsurarea variaţiei intensităţii emisiei atomilor de calciu, provocată de introducerea simultană în reacţie a dozelor crescînde de acid fosforic.

Diagrama 2 reprezintă înfăţişarea grafică a acestor rezultate, obţinute la titrarea electronometrică a clorurii de calciu cu acid fosforic.

Diagrama 3 reprezintă înfăţişarea grafică a rezultatelor obţinute la titrarea electronometrică a calciului cu acidul boric.

Diagrama 4 reprezintă înfăţişarea grafică a rezultatelor obţinute la titrarea electronometrică a clorurii de calciu cu clorura de aluminiu.

Diagrama 5 reprezintă înfăţişarea grafică a rezultatelor obţinute la titrarea electronometrică a silicatului de calciu cu clorura de aluminiu.

Rezultatele acestor titrări electronometrice demonstrează că procesul de emisie a electronului de valenţă este influenţat foarte puternic prin introducere în mediul în care se desfăşoară reacţia fotochimică a diferiţilor componenţi, care intră în reacţie chimică cu atomul emiţător şi modifică starea energetică a electronului optic.

Cercetarea diagramelor obţinute demonstrează că scăderea intensităţii emisiei electronului optic este proporţională cu cantitatea de component adăugat. Această scădere este continuă pînă cînd cantitatea de atom sau molecula adăugată ajunge la o valoare echivalentă cu cantitatea de atom emiţător.

Echivalenţa constatată în reacţiile fotochimice, care constituie regularitatea a doua a fenomenului de emisie spectrală, se manifestă în diagrame prin formarea frînturilor în linii, care înfăţişează mersul fenomenului. Punctul pe axa absciselor, coresponzător frînturii, indică echivalenţa între electronul emiţător şi cantitatea de substanţă adăugată, care a provocat schimbarea stării energetice a acestui electron. Adaosul acestor substanţe în cantităţi mai mari se reflectă în mersul diagramei prin schimbarea valorii tangentei corespunzătoare.

Această manifestare a electronului optic sau a electronului de valenţă serveşte ca bază metodei electronometrice, care urmăreşte desfăşurarea reacţiilor chimice, adresîndu-se însuşirilor esenţiale ale electronului, ca exponent principal al procesului de transformare chimică. Urmărind desfăşurarea reacţiilor chimice prin determinarea exactă a comportării specifice a electronului şi a cîmpului electromagnetic, metoda electronometrică oferă posibilităţi de rezolvare a diferitelor probleme de analiză, pe care metodele clasice nu le pot rezolva. De pildă, în diagrama 4, se dă un exemplu de cercetare a legăturilor chimice dintre calciu şi aluminiu. În diagrama 5, sînt trecute rezultatele cercetării electronometrice a procesului de formare a combinaţiilor complexe în sistemul Ca-Si-Al. Aplicarea metodei electronometrice permite caracterizarea raporturilor moleculare cantitative în combinaţii complexe, care nu pot fi stabilite cu ajutorul metodelor de analiză clasică. De pildă, în sistemul $Ca\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ se pot identifica următoarele combinaţii :

$$Al_9 \quad Si_{120} \quad Ca_{80}$$
$$Al_{18} \quad Si_{120} \quad Ca_{80}$$
$$Al_{27} \quad Si_{120} \quad Ca_{80}$$
$$Al_{36} \quad Si_{120} \quad Ca_{80}$$

Problema legăturilor dintre calciu şi complexul alumosilicic formează obiectul numeroaselor cercetări experimentale şi teoretice. Această legătură este considerată ca specifică pentru fenomenele care poartă denumirea de fenomene de adsorbţie prin schimb. Rezultatele experimentale din diagrama 5 demonstrează că fenomenul de schimb nu se deosebeşte principial de alte manifestări energetice ale electronului. Prin urmare, şi fenomenul de adsorbţie prin schimb trebuie să fie interpretat cu ajutorul formulei în care se încadrează legea probabilităţii sau legea acţiunii maselor. Aceste rezultate se găsesc într-o perfectă concordanţă cu rezultatele obţinute în ultimul timp în diferite cercetări teoretice şi experimentale a fenomenului de adsorbţie, prin care s-a dovedit aplicabilitatea indiscutabilă a legii probabilităţii la interpretarea acestui fenomen.

În sfîrşit, metoda electronometrică oferă posibilităţi de cercetare cantitativă a desfăşurării reacţiilor dintre electron şi foton, ca fenomen principal pe care se bazează toate procesele de transformare biochimică.

★

COORDINAŢIA CHIMICĂ ÎN ACTUALITATE

Coordinaţia chimică preocupă cercurile ştiinţifice din ce în ce mai mult. In zilele de 7 şi 8 februarie a avut loc la Allabahab, în India, un simpozion asupra acestei probleme, în care s-a discutat electrovalenţa, probleme de stereochimie şi structură, metodele de cercetare în acest domeniu, probleme de stabilitate şi de termodinamică legate de coordonaţie etc., iar la Londra, se va ţine între 6 şi 11 aprilie 1959, o conferinţă internaţională asupra coordinaţiei chimice, organizată de Chemical Society împreună cu Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată.

Programul cuprinde coordinaţia chimică a cărbunelui, întrebuinţările compuşilor carbonilici, organometodici şi a hidrurilor ca reactivi şi catalizatori; teoria şi studiul fizico-chimic al compuşilor de coordinaţie, chimia unor complecşi cu atomi coordinaţi mai puţin comuni, ca P, As, Sb, S, Se, F şi produşi complecşi metalici de interes industrial.

COMPUȘI CICLICI ANORGANICI

Nota IV

Despre structura heteropoliacizilor

I. Haiduc

În notele anterioare [14, 15] am expus unele probleme legate de un capitol nou al chimiei anorganice, compușii ciclici. În nota de față continuăm studiul întreprins pentru sistematizarea compușilor ciclici anorganici, descriind structura heteropoliacizilor pe baza unei interpretări noi a studiilor roentgenografice.

De la descoperirea primelor heteropolicombinații [1] și pînă în prezent, au fost elaborate numeroase teorii asupra structurii acestor compuși, pe care nu le putem reproduce

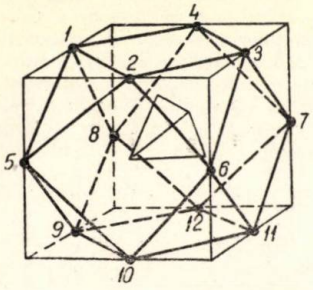


Fig. 1. Dispunerea atomilor de W sau Mo în 12-heteropoliacizi.

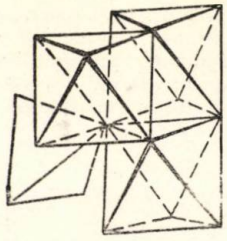


Fig. 2. Unirea octaedrilor WO_6 cu tetraedrul PO_4.

aici. Studiul roentgenografic al heteropolicombinațiilor în stare solidă a relevat structuri interesante [2]. Ne vom opri însă numai asupra structurii dodecaheteropoliacizilor, clasa cea mai importantă.

În 1934 Signer și Gross [3] au studiat roentgenografic pentahidrații acizilor fosfo-, silico- și borowolframic. În 1935, Keggin și Illingwoth studiază în plus acidul metawolframic, titano și germanowolframații [4]. Studiile lor sînt confirmate de Santos [5], Kraus [6] și alți cercetători.

Studiul roentgenografic a permis calcularea coordonatelor atomilor de wolfram în rețea, stabilindu-se că sînt situați la mijloacele laturilor unui cub sau în vîrfurile unui cuboctaedru (fig. 1). În interiorul cuboctaedrului este situat un tetraedru PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, BO_4^{5-} etc. Fiecare atom de wolfram este legat de alți patru atomi de wolfram prin intermediul unor punți de oxigen, formîndu-se astfel o rețea închisă, o carcasă. Fiecare atom de wolfram mai este legat de un atom de oxigen care nu participă la formarea rețelei. Astfel, fiecare atom de wolfram este înconjurat de cinci atomi de oxigen, care satisfac complet valența sa 6; $(4 \times \frac{2}{2} + 2 = 6)$. Aceste cinci legături W—O sînt covalente, parțial ionice; după Pauling [6] gradul de ionicitate al acestei legături, calculat din diferența electronegativităților, ar fi de aproximativ 44 %. Fiind satisfăcut valențial, wolframul încă nu este satisfăcut coordinativ, el avînd nevoie de șase atomi de oxigen în jurul său pentru realizarea configurației octaedrice. Pentru realizarea acestei configurații, el stabilește legături coordinative, donor-acceptor (nemaiavînd electroni pentru încă o legătură covalentă), cu un atom de oxigen al tetraedrului central PO_4^{3-} sau SiO_4^{4-}.

Din cauza orientării valențelor oxigenului, octaedrii cu oxigeni comuni formează grupări de cîte trei (fig. 2) avînd un vîrf comun, în care punct se situează atomul de oxigen din vîrful tetraedrului central, legat coordinativ. Deoarece acest atom de oxigen trebuie să satisfacă simultan coordinarea 6 a trei atomi de wolfram, el are nevoie de trei perechi de electroni neparticipanți, de aceea trebuie să aparțină unui acid total disociat: $P-\overline{O}|^{(-)}$. Astfel devine clar că unitatea structurală a heteropoliacizilor este ciclul (fig. 3). redat în această formă de Sidgwick [7]. Prin atomii de oxigen notați prin Ø acest ciclu se leagă cu alte trei cicluri identice, formîndu-se o rețea policilică închisă.

După cum se vede în fig. 5, structura sterică a moleculei (ionului) heteropoliacizilor este complicată și greu de descifrat. Deși se vede caracterul policiclic al rețelei, ciclurile pot fi puse clar în evidență numai prin reprezentarea în plan, printr-o „formulă de structură" a constituției heteropolianionului.

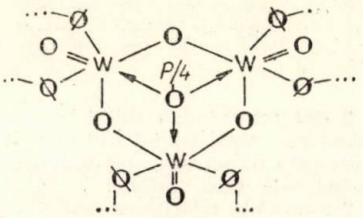


Fig. 3. Unitatea structurală a heteropoliacizilor (în text).

Pînă în prezent, în literatură nu s-a dat o astfel de reprezentare.

Proiecția plană obișnuită, folosită în chimie pentru redarea structurii combinațiilor prin formule de structură, nu este satisfăcătoare în cazul heteropoliacizilor, fiindcă dă scheme

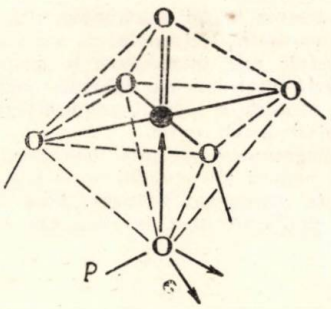


Fig. 4. Coordinarea oxigenului de către wolfram.

complicate, ca de exemplu cea din fig. 5, în care legăturile de valență se întretaie. De fapt, aceasta nici nu este o formulă de structură. În nota de față se dau două metode originale de deducere a unor formule de structură ale heteropoliacizilor.

Prima metodă este inspirată de principiul proiecției stereografice, folosită în cristalografie. Spre deosebire însă de modul de lucru al stereografiei cristalografice, vom folosi ca suprafață de proiecție un con, și nu o sferă, reprezentînd prin puncte (poli) nu fețe de poliedru, ci atomii de wolfram. Modul de lucru este următorul: considerăm ionul heteropoliacidului situat în interiorul conului, așa fel încît axul său cuaternar de simetrie coincide cu axul conului. Din centrul ionului, ocupat de fosfor, siliciu etc., se duc linii drepte care trec prin atomii de wolfram, pînă la intersecția cu suprafața conului.

Proiectăm apoi aceste puncte pe un plan orizontal, perpendicular pe axa conului (fig. 6 reprezintă o secțiune verticală). Astfel, toți atomii de wolfram au fost aduși, prin două proiecții succesive, în plan. Unind acum atomii de wolfram prin punți de oxigen, ca în molecula reală, se obține formula de structură

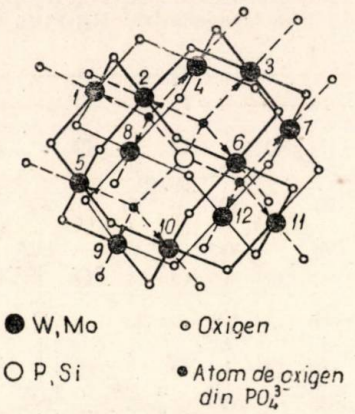


Fig. 5. Structura ionului $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

din fig. 7. Deși ciclurile sînt deformate, se vede clar că structura heteropoliacizilor este formată din cicluri condensate, de forma ciclului lui S i d g w i c k din fig. 3. A se remarca faptul că în fig. 7, legăturile de valență nu se mai întretaie.

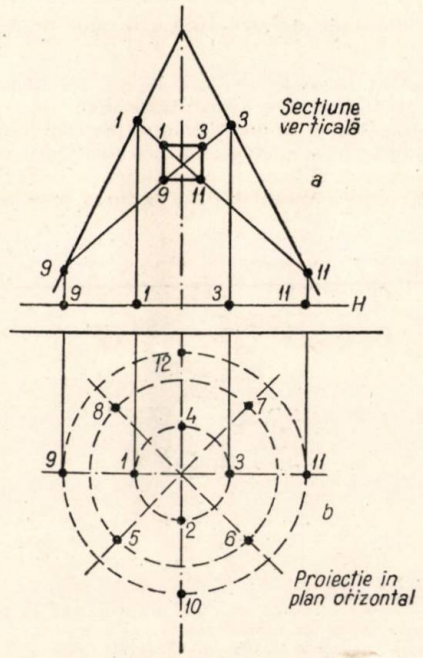


Fig. 6. Principiul metodei de proiecție.

A doua metodă, folosită de noi pentru obținerea formulelor structurale ale heteropolianionilor, ține seamă de faptul că atomii de wolfram sînt situați pe laturile unui cub. Se aduc acești atomi în plan prin desfășurarea fețelor laterale ale cubului (fig. 8). Din această figură rezultă formula structurală din fig. 9, prin unirea atomilor de wolfram și oxigen. Se observă foarte ușor și aici caracterul policiclic al structurii heteropoliacizilor.

Formulele structurale deduse în această lucrare au la bază, după cum s-a văzut, interpretările structurale ale lui K e g g i n. Înainte de K e g g i n, în 1929, L. P a u l i n g [8] a dat o formulare asemănătoare cu a lui K e g g i n, dar aceasta s-a dovedit a fi numai parțial exactă. P a u l i n g a arătat primul poziția centrală a anionului tetraedric PO_4^{3-} etc., situat în interiorul unei carcase wolfram-oxigen. O astfel de structură are urmări interesante asupra proprietăților fizico-chimice ale heteropoliacizilor, dintre care vom urmări unele.

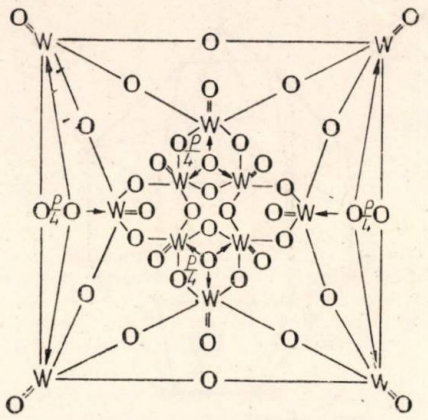


Fig. 7. Formula de structură a ionului $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

R. R i p a n și C. L i t e a n u [9, 10] au descoperit că heteropoliacizii nu disociază în trepte, ca alți acizi polibazici, ci toți atomii de hidrogen trec deodată în soluție, fenomen

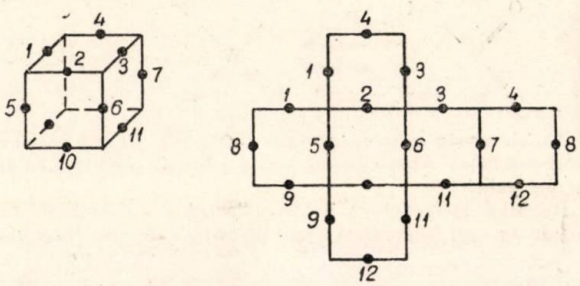


Fig. 8. Principiul metodei de desfășurare a cubului.

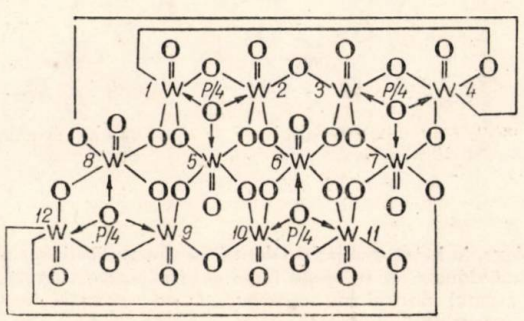


Fig. 9. Formula de structură a ionului $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

numit „disociație unică". Această proprietate este o consecință a structurii heteropoliacizilor, descrisă mai sus. Din tabela 1 se observă că numărul atomilor de hidrogen care disociază unic este egal cu sarcina de semn contrar a tetraedrului central.

Tabela 1

Atom central	Heteropoliacid	Ion central	Sarcina sa	Disociația unică a heteropoliacidului
B	$[B(W_2O_7)_6]H_9$	BO_4^{5-}	−5	$5H^+$
Si, Ge	$[Si(W_2O_7)_6]H_8$	SiO_4^{4-}	−4	$4H^+$
P, As	$[P(W_2O_7)_6]H_7$	PO_4^{3-}	−3	$3H^+$

Rețeaua cristalină a heteropoliacidului este formată din ioni policiclici cu structura descrisă mai sus $(BW_{12}O_{40})^{5-}$, $(SiW_{12}O_{40})_4^{4-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ și protoni hidratați. La dizolvare, anionii și protonii trec în soluție toți deodată, fiindcă acidul era disociat încă în starea solidă.

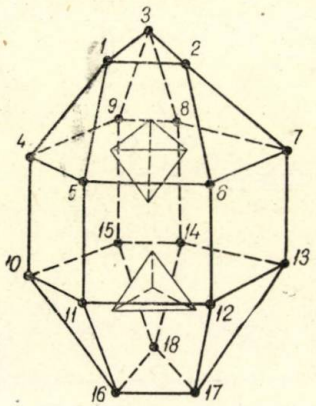
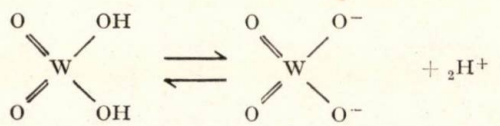


Fig. 10. Dispunerea atomilor de W în $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

Formarea heteropoliacizilor are loc în mediu acid. Aceasta se explică ușor pe baza structurii lor. Conform legii acțiunii maselor, protonii retrogradează disocierea acidului wolframic:



Astfel, acesta conține grupări —OH care se pot condensa intermolecular. Această condensare continuă pînă la formarea rețelei policiclice.

Referitor la structura heteropoliacizilor mai trebuie menționat un fapt important: spre deosebire de alte combinații complexe, în heteropoliacizi adenzii nu sînt radicali sau molecule individuale, ci se leagă între ei prin legături covalente, încît atomul central nu coordinează șase grupări $W_2O_7^{2-}$ cum se consideră în teoria lui Miolati-Rosenheim, ci o rețea policiclică formată prin alternarea atomilor de wolfram și oxigen. Heteropoliacizii molibdenului au o structură asemănătoare.

Se mai cunosc heteropoliacizi în care raportul P:W = = 2:18, de compoziție $(P_2W_{18}O_{62})^{6-}$. Aceștia derivă de la 12-heteropoliacizi. Structura acestor combinații [12] se poate reprezenta — notînd numai atomii de wolfram — printr-un poliedru ca cel din fig. 10. Atomii de W din vîrfuri se leagă prin punți de oxigen, formînd și aici o rețea policiclică închisă. Pentru reprezentarea în plan a structurii acestui acid, cea mai potrivită este metoda a doua, desfășurarea laterală a fețelor poliedrului. Rezultatul este același dacă proiectăm atomii pe suprafața unui cilindru, pe care îl desfășurăm apoi pe un plan. Se obține formula structurală din fig. 11. Se vede că și acești compuși au la bază ciclul lui Sidgwick.

Este interesant de observat că structura policiclică a heteropoliacizilor se menține și în produșii albaștri de reducere [13].

Dacă ținem seamă de asemănarea structurii și compoziției următoarelor cicluri anorganice (fig. 12) și avînd în vedere structurile descrise ale heteropoliacizilor, ni se par raționale următoarele formulări, care țin cont de structura policiclică a heteropoliacizilor:

— pentru 12-heteropoliacizi: $H_4[PO_4(W_3O_9)_4]$;
— pentru 2 : 18-heteropoliacizi: $H_6[(PO_4)_2\ (W_3O_9)_6]$

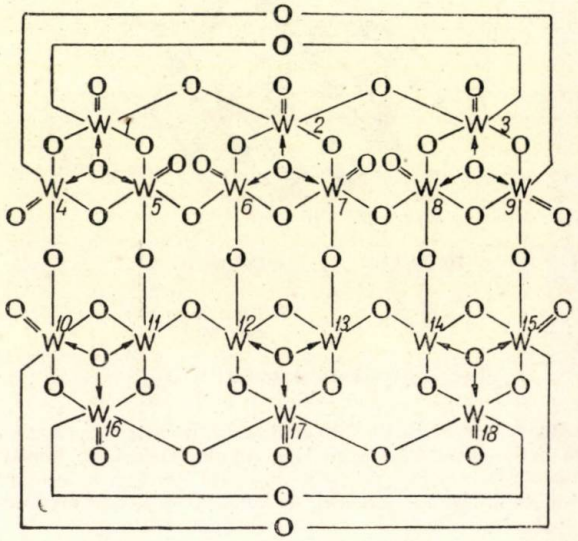


Fig. 11. Formula de structură a ionului $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

Este interesant că astfel de formule au fost folosite de G. Brauer [11] fără nici o justificare însă.

În încheiere, ținem să menționăm că nu considerăm reprezentarea ciclică a heteropoliacizilor ca o nouă teorie structurală a acestor compuși, ci doar ca o precizare pe marginea teoriei lui Keggin, reintrepretată de noi pe baza unui nou punct de vedere.

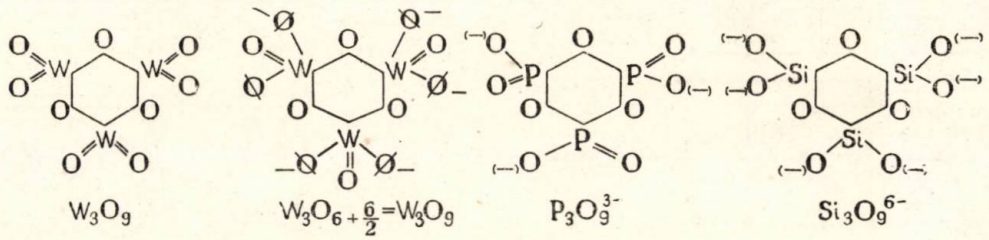


Fig. 12.

Bibliografie

1. Marignac C., C. R., 55, 888, 1862.
2. Babah-Zahriapin A., Usp., him., 25, 1373, 1956.
3. Signer R., Gross H., Helv. Chim. Acta, 17, 1076, 1934.
4. Illingworth W., Keggin, J., J. Chem. Soc. 575, 1935.
5. Santos J. A., Proc. Roy. Soc. (A), 150, 309, 1935.
6. Kraus O., Kryst. Z. 91, 402, 1935; 92, 379, 1936.
7. Sidgwick N. V., The Chemical Elements and their Compounds, Oxford 1951.
8. Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 51, 2868, 1929.
9. Ripan R., Liteanu, C. Bull. Acad. Roum. 27, 633, 1945; 1945; 28, 521, 1946.
10. Ripan, R. Liteanu, C. Bull. Acad. Roum., 30, 129, 1947.
11. Brauer G., Handbuch präparativ. anorg. Chem. Berlin 1954.
12. Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry. Oxford 1945, Moscova 1948.
13. Alimarin I. P., Sohova Z. F., Motorkina P. K., DAN, SSSR, 106, 61, 1956.
14. Haiduc I., Nota I. Revista de Chimie, 7, 721, 1956.
15. Haiduc I., Notele II și III, Buletinului cercului științ. stud. Univ. „V. Babeș", tom. II, 66, 98, 1957.

Lucrarea a fost executată în cadrul cercului Științific Studențesc de chimie anorganică „P. Spacu" Universitatea V. Babeș Cluj.

PRINCIPALELE OBIECTIVE IMEDIATE ALE ŞTIINŢEI SOVIETICE

Pe baza condiţiilor excepţionale de lucru create de către Partidul Comunist, oamenii de ştiinţă sovietici au realizat succese remarcabile în cursul anului trecut în toate domeniile ştiinţei, succese ce au culminat cu lansarea primei planete artificiale, marcînd astfel o etapă în istoria întregii omeniri, şi anume, cea a sborurilor interplanetare.

Însufleţiţi de directivele celui de-al XXI-lea Congres al P.C.U.S., oamenii de ştiinţă sovietici luptă, în cursul septenalului pentru dezvoltarea şi mai rapidă în toate ramurile ştiinţei, căutînd să descopere noi legi şi fenomene ale naturii, pentru a le pune apoi la dispoziţia omului, în vederea creării unor cît mai bune condiţii de trai ale acestuia.

Astfel în domeniul fizicii, principalul obiectiv al cercetătorilor sovietici este studiul proprietăţilor antiparticulelor (al particulelor posedînd aceeaşi masă, dar sarcini electrice opuse), precum şi cercetarea antinucleelor care se formează dacă energia comunicată atinge mai multe zeci de miliarde de electron-volţi. În vederea acestor studii, se prevede construcţia unui accelerator de 50 miliarde de electron-volţi.

O altă problemă de cercetare o constituie studiul şi utilizarea semiconductorilor, care în anii viitori vor juca un rol din cele mai importante în economia sovietică. Graţie termoelementelor cu semiconductori, oamenii de ştiinţă sovietici au reuşit să transforme energia termică direct în energie electrică.

În domeniul chimiei, care în planul septenal ocupă unul din primele locuri în economia naţională, cercetările se vor dezvolta îndeosebi pe linia polimerilor înalţi. În acest domeniu rezultatele obţinute în îmbunătăţirea calităţilor produselor macromoleculare, sau în simplificarea condiţiilor de obţinere a lor sub acţiunea radiaţiilor, determină o extindere a cercetărilor privind utilizarea radiochimiei în tehnologia polimerilor înalţi. De asemenea, se vor extinde cercetările privind utilizarea radiaţiilor în obţinerea oxizilor de azot, direct din aer, pentru fabricarea acidului azotic în vederea renunţării la fabricarea acestuia prin oxidarea amoniacului. Totodată se va studia utilizarea radiaţiilor într-o serie de procese de sinteză organică pentru obţinerea unor randamente superioare celor obţinute astăzi pe căile obişnuite ale chimiei, şi în electrochimie, unde rezultatele obţinute pînă acum în transformarea energiei atomice în energie electrică cu ajutorul unui proces electrochimic sînt deosebit de promiţătoare.

În domeniul industriei de medicamente, se vor extinde îndeosebi cercetările privind hormonii steroizi, antibioticele, medicamentele de sinteză şi de origină vegetală, precum şi noi substanţe cu eficacitate terapeutică mărită împotriva cancerului, a hipertensiunii, a anumitor maladii nervoase, precum şi împotriva radiaţiilor atomice.

O altă ramură a chimiei, în care cercetările se vor extinde este chimia elementelor radioactive.

În domeniul biologiei, cercetătorii vor încerca să rezolve problema excitaţiei care determină funcţionarea sistemului nervos, precum şi cea a contractibilităţii muşchilor, care asigură facultatea de a se deplasa şi de a lucra.

Pentru dezvoltarea continuă a agriculturii, cercetările se axează pe intensificarea fertilităţii solului, a luptei împotriva eroziunii, a folosirii cît mai raţionale a îngrăşămintelor etc.

În domeniul tehnicii, cercetările se vor axa pe aplicaţiile în scopuri paşnice a energiei atomice, pe propulsia cu reacţie, pe automatizare, pe radiotehnică şi electronică. Dezvoltarea vertiginoasă a producţiei de energie electrică în anii apropiaţi implică rezolvarea unor importante probleme ştiinţifice, ca: fundamentarea teoretică a utilizării resurselor energetice ale ţării, transportul energiei electrice pe distanţe foarte mari şi crearea unui sistem energetic unificat.

Cercetările în domeniul mecanizării şi automatizării şi aplicarea lor în procesele de producţie vor permite o creştere continuă a productivităţii muncii cu de două pînă la trei ori, fapt ce va asigura Uniunii Sovietice succesul deplin în obiectivul propus de a ajunge din urmă şi a depăşi ţările capitaliste cele mai dezvoltate în ceea ce priveşte producţia pe cap de locuitor.

NOUTĂŢI ÎN CONSTRUCŢIA DE APARATAJ CHIMIC ÎN U.R.S.S.

Uzina pentru construcţia de maşini şi aparate chimice din oraşul Penza a elaborat prototipul unui nou tip de centrifugă verticală, cu funcţionarea continuă NVV-1 000.

La această centrifugă, în loc de utilizarea pieselor turnate din fontă, au fost folosite pentru prima oară table de oţel sudate electric. Datorită acestei inovaţii, greutatea maşinii a fost redusă la o treime.

Fiind experimentată la esorarea cărbunelui, cu toate că gabaritele noului tip de centrifugă sînt mai reduse, în decurs de o oră au putut fi prelucrate 100 t cărbune, adică de două ori mai mult decît la centrifuge de tip vechi.

Uzina se află în curs de organizare pentru producţia în serie a acestor maşini de înaltă productivitate.

TÎRGUL INTERNAŢIONAL DE MOSTRE DE LA BRNO (Č.S.R.)

6—20 septembrie 1959

Dezvoltarea uriaşă pe care industria cehoslovacă a înregistrat-o în ultimul deceniu a fost oglindită în expoziţiile industriei metalurgice cehoslovace de la Brno, din anii 1955 şi 1957 şi prin succesul deosebit al pavilionului cehoslovac la expoziţia internaţională de la Bruxelles (1958).

Pentru a putea adăposti un tîrg internaţional de mostre în care industria cehoslovacă şi celelalte ţări din lagărul socialist să prezinte rezultatele muncii lor, se construiesc în prezent suprafeţe acoperite, care dublează suprafaţa clădită a vechei expoziţii metalurgice, ajungîndu-se la o suprafaţă acoperită de 65 000 m², la care se adaugă alţi 60 000 m² pentru exponatele în aer liber, care poate fi eventual lărgită, prin defalcarea din suprafaţa totală a terenului expoziţiei, care cuprinde 520 000 m².

La acest tîrg internaţional de mostre pot expune camerele de comerţ şi industrie, producători şi asociaţii de producători, sindicatele industriale şi diversele organizaţii naţionale.

Se vor expune produse ale industriei metalurgice sau în legătură cu metalurgia.

Primul buletin de informaţii al tîrgului de la Brno enumeră seria de maşini şi materiale care vor fi expuse, din care extragem mai jos pe cele care pot interesa industria chimică:

Apartură de laborator, aparate de măsură pentru curenţi tari şi curenţi slabi, echipamente optice, armături, compresoare instalaţii frigorifice, maşini şi instalaţii pentru toate genurile de industrie chimică, maşini cu încălzire cu înaltă frecvenţă, instalaţii pentru metalurgia pulberilor, prese pentru mase plastice, maşini poligrafice, maşini pentru industria ceramică, maşini pentru industria cauciucului, materiale de condiţionare a aerului şi de desprăfuire, materii chimice de bază pentru industria metalurgică, materii prime şi semiproduse pentru industria metalurgică, ca: minereuri, ceramică tehnică, sticlă tehnică, textile industriale, azbest, mase plastice, produse abrazive etc., aparate de măsură şi control etc.

Din examinarea de mai sus, se vede interesul pe care un asemenea tîrg internaţional îl prezintă pentru lumea tehnică din ţara noastră.

PRIMA SESIUNE DE COMUNICĂRI ŞTIINŢIFICE A INSTITUTULUI DE CERCETĂRI CHIMICO-FARMACEUTICE

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice din cadrul Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei a organizat, în colaborare cu cercul ASIT—I.C.C.F., prima sesiune de comunicări ştiinţifice, în zilele de 21—23 ianuarie 1959, în sălile Filialei ASIT—Bucureşti.

Această sesiune a constituit, prin problemele ce s-au expus şi s-au discutat, o etapă nouă în problema medicamentului în R.P.R., deoarece, deşi acest institut există de mai bine de 30 de ani, o activitate de cercetare sistematică pentru elaborarea de procese tehnologice necesare obţinerii de noi medicamente în cantităţi suficiente şi la preţuri accesibile nu a început decît după actul naţionalizării. Aceste fapte au fost menţionate de tov. ing. Anton Constantinescu, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei, în cuvîntul de deschidere a sesiunii. D-sa a subliniat cu acest prilej faptul că în cei zece ani de activitate în sprijinul producţiei, institutul a reuşit nu numai să-şi formeze cadre de specialitate care dovedesc acum o maturitate tehnico-ştiinţifică aptă să abordeze probleme din cele mai complexe, dar a ajutat industria, punîndu-i an de an la dispoziţie un număr din ce în ce mai mare de procese tehnologice pentru obţinerea şi condiţionarea noilor medicamente, precum şi un foarte mare număr de metode de analiză şi control.

După cuvîntul de deschidere al tov. ing. Anton Constantinescu, a urmat referatul tov. dr. farm. Gh. Havaş, directorul institutului, care a prezentat aspecte din munca de cercetare în domeniul medicamentelor. Din acest referat desprindem complexitatea cercetării în problema discutată, organizarea sistematică a metodelor de lucru în domeniul cercetărilor originale, rolul colaborării din toţi factorii interesaţi în problema medicamentului: cercetători, industrie, chimie etc., precum şi alte aspecte tot atît de interesante.

Tov. dr. chim. I. Selmiciu, director adjunct ştiinţific, a prezentat apoi un referat privind dezvoltarea cercetărilor şi a industriei chimico-farmaceutice în R. P. Chineză.

Atît la şedinţa de deschidere, cît şi în cadrul şedinţelor de comunicări pe secţii ce au urmat în continuare, au participat numeroşi specialişti în problema medicamentului, ca: academicieni, cadre didactice din învăţămîntul superior, medici din clinicile de specialitate care au experimentat noile medicamente realizate de către institut, specialişti din cadrul Ministerului Sănătăţii şi Prevederilor Sociale, farmacişti, ingineri şi tehnicieni din întreprinderile de medicamente, cercetători din cadrul institutului de control al medicamentului şi cercetări farmaceutice din cadrul M.S.P.S.

La sesiune s-au prezentat 72 de comunicări şi referate, dintre care 48 privind probleme de sinteză, biosinteză, extracţii vegetale şi animale, galenică, analize fizice şi chimice şi 24 de probleme de farmacodinamie şi experimentări clinice efectuate cu medicamente preparate în cadrul institutului. Dintre acestea, 14 au fost susţinute de cadre medicale din clinicile de specialitate.

Între lucrările de sinteză menţionăm:

Sulfamide hipoglicemiante de sinteză.

Etinilociclohexanolul şi derivaţii săi cu acţiune hipnotică.

Sinteza medicamentelor din seria fenotiazinei.

Contribuţii la tehnologia vitaminei C.

Contribuţii la sinteza unor cromone şi flavone.

Contribuţii la sinteza bromurii de 1 N-butilscopolamoniu.

Dintre lucrările secţiei de extracţii vegetale desprindem următoarele lucrări:

Prepararea totolului glicosidic cristalizat din Digitalis Lanata indigenă.

Contribuţii la prepararea ergotozinei din secară cornută indigenă.

Cercetări asupra alcaloizilor din Veratrum album.

Iar din lucrările secţiei de opoterapie, menţionăm *obţinerea unui complex enzimatic din fermenţi pancreatici şi prepararea tireotropinei.* Secţia de biosinteză a prezentat, de asemenea, numeroase lucrări, din care desprindem: *Obţinerea gluconatului de calciu pe cale fermentativă. Obţinerea unui preparat enzimatic fungic cu acţiune în tulburările digestive. Producerea riboflavinei. Prepararea unor noi peniciline, folosind ca precursori acizi sulfamido-fenoxiacetici şi amidele lor.*

În urma prezentării referatelor s-au purtat discuţii, s-au făcut sugestii şi aprecieri; iată cîteva aspecte:

La prezentarea lucrării tov. prof. A. Balog s-au evidenţiat metodele originale de sinteză a alchilbenzenilor izonitrozaţi; de asemenea, în cadrul lucrării tov. prof. I. Manta şi colectivul pentru sinteza unor cromone şi flavone în acţiunea coronariană. În cadrul lucrării colectivului ing. I. Vasilescu privind sinteza riboflavinei, a reţinut atenţia compoziţia mediului de cultură, foarte ieftină, care va permite obţinerea substanţei la un preţ redus.

Problema sulfamidelor cu acţiune hipoglicemiantă, ca de altfel şi nervatilul, novazina etc., a fost amplu discutată sub toate aspectele: preparaţie, metode analitice, studiu farmacodinamic şi rezultate clinice; în cazul C. F. 710 (toluen-sulfonil-ciclohexiluree) s-a scos în evidenţă pe de o parte originalitatea metodei de sinteză şi analiză şi, pe de altă parte, bunele rezultate obţinute în clinică, care au confirmat întrutotul rezultatele cercetărilor farmacodinamice; în cazul nervatilului, din discuţii a reieşit posibilitatea pentru noi indicaţii terapeutice, iar obţinerea novazinei a fost apreciată de clinicieni ca un pas înainte pe drumul naşterii fără durere.

Prepararea complexului enzimatic fungic şi a unui produs de fermenţi pancreatici au fost apreciate de medici ca un aport adus terapeuticii, întrucît completează o lipsă în medicaţia aparatului digestiv, manifestîndu-se dorinţa ca aceste preparate să fie cît mai repede puse pe piaţă.

Cu ocazia prezentării procedeului biochimic de obţinere a gluconatului de calciu, s-au purtat discuţii în jurul economicităţii procedeului în comparaţie cu cel actual — electrolitic — şi s-au făcut sugestii din partea fabricii Terapia, pentru o altă compoziţie a mediului de cultură.

Din discuţiile purtate privitor la sinteza vicinal-xilidinei, intermediar de bază pentru xilină, s-a scos în evidenţă originalitatea şi economicitatea metodelor, necesitatea unui sprijin din partea sectorului petrolifer şi a coloranţilor pentru asigurarea materiilor prime şi s-au accentuat calităţile anestezice locale superioare ale xilinei.

Lucrarea privind cercetările efectuate cu streptomicină dizolvată în soluţie de pantotenat de sodiu a dus la noi propuneri de cercetare privind scăderea toxicităţii streptomicinei.

Adipatul de piperazină a fost apreciat de sectorul veterinar ca un produs de o excepţională valoare în combaterea unor viermi intestinali.

Cu ocazia prezentării metodelor analitice, s-a remarcat de către reprezentanţii fabricilor de medicamente sprijinul continuu dat de institut prin introducerea metodelor moderne de analiză şi control.

În lucrările originale privind sintetizarea unor noi derivaţi de fenotiazină — din mai multe serii — s-a discutat în special în jurul perspectivelor acestor cercetări.

Din seria comunicărilor privind sectorul de antibiotice, lucrarea *„Obţinerea prin biosinteză a unor peniciline sulfamidate"* a fost apreciată ca o lucrare originală de viitor şi cercetătorii au fost îndemnaţi să-şi continue lucrările de izolare din soluţia nativă a unor peniciline sulfamidate pure.

Din lucrările sesiunii au reieşit concluzii concrete şi utile pentru cercetătorii institutului. Această punere faţă în faţă a cercetătorului cu beneficiarul — industria de medicamente şi farmaciştii pe de o parte şi cu arbitrul final, clinicienii, pe de altă parte — a constituit un adevărat examen al întregii activităţi a institutului.

În şedinţa de închidere a lucrărilor sesiunii, concluziile finale au fost trase de tov. ing. M. Florescu, Ministrul Industriei Petrolului şi Chimiei care, după ce a subliniat rolul şi importanţa cercetării în problema medicamentului ca factor de dezvoltare şi progres, a arătat măsurile pe care le va lua Direcţia generală a industriei de medicamente din M.I.P.C., în vederea trecerii neîntîrziate în producţie a noilor medicamente cercetate de către institut pentru traducerea în viaţă a sarcinilor principale ce revin industriei chimico-farmaceutice din lucrările Plenarei C.C. al P.M.R. şi anume de a spori continuu producţia de substanţe medicamentoase.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

OBȚINEREA HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU DIN CARBURĂ DE CALCIU ȘI CLORURĂ DE MAGNEZIU

S-a studiat metoda de obținere a $Mg(OH)_2$ după reacția:

$$CaC_2 + MgCl_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

S-a determinat influența temperaturii, concentrației $MgCl_2$ și a impurităților, asupra vitezei de formare a C_2H_2 și a filtrabilității precipitatului de $Mg(OH)_2$.

03—1—006

PERFECȚIONAREA PROCEDEULUI AMONIACAL DE FABRICARE A SODEI

Se brevetează un procedeu amoniacal de fabricare a sodei care constă în faptul că atît arderea varului, cît și calcinarea carbonatului de sodiu obținut, se realizează la presiuni de ordinul a 2,10 la 4,20 kg/cm² (de preferință 3,50 kg/cm²).

Prin aceasta, se evită pe de o parte instalarea majorității compresoarelor pentru gaze de CO_2 (de 41% CO_2, 95% CO_2 și 76% CO_2), iar pe de altă parte se realizează o importantă micșorare a energiei electrice consumate în procesul de fabricare a sodei (cu circa 40%).

03—1—007

HEXAFLUORURĂ DE PLATINĂ

Tetrafluorura de platină a fost fluorura cea mai înaltă a platinei cunoscută pînă în prezent. Prin perfecționarea metodei de lucru s-a reușit acum prepararea hexafluorurii de platină, PtF_6, care este un compus solid, de culoare neagră, avînd un p.t. = 56,7°C.

Hexafluorura de platină a fost preparată într-un vas de sticlă pirex, în care s-a introdus o spirală de platină, deasupra căreia se găsește un recipient răcit cu azot lichid. Apoi s-a introdus fluor gazos, la o presiune de 300 mm col Hg. Într-o reacție exotermă s-a format ca produs principal nevolatil tetrafluorură de platină, iar produsul volatil, care s-a adunat în recipientul răcit a fost PtF_6. Aceasta poate fi păstrată, fără descompunere, la temperatura ordinară, într-un vas de nichel.

03—1—008

NOU ALIAJ DE ZIRCONIU

Un aliaj de zirconiu, cu un conținut de 1 — 5% tantal și 0,5—1% nichel, are o rezistență la coroziune mult mărită, față de zirconiu pur. În special, rezistența la apă sub presiune mare și la temperaturi înalte crește foarte mult. Acest nou aliaj a fost creat pentru a fi folosit în industria nucleară, însă poate fi de folos și în alte ramuri industriale.

03—1—009

BORURĂ DE SILICIU

Prin topirea borului cu siliciu, s-au obținut cristale de borură de siliciu, SiB_6. Borura de siliciu are o densitate de 2,45 și cristalele aparțin sistemului ortorombic. Proprietățile electrice, duritatea și proprietățile fizice sînt interesante și se crede că se vor găsi utilizări importante pentru acest nou compus.

03—1—010

HIDRAT DE FIER

$FeSO_4$ solid cu apă de hidratare, în special $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sau hidrați inferiori, cu adaosul unei cantități de apă corespunzătoare compusului heptahidrat, este făcut să reacționeze cu un amestec aer — NH_3 conținînd pînă la 4, preferabil 0,3—2% în volume de NH_3, la o temperatură mai mică de 50°C, preferabil 15—30°C. Cînd se folosește un amestec aer — — NH_3 conținînd mai puțin de 1% NH_3, gazul de reacție se saturează cu abur la temperatura de reacție. De preferință, masa de reacție este măcinată la jumătatea timpului de reacție, fiind apoi continuată amonizarea. Astfel, un mol cristale de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a fost tratat la 20°C într-un tub rotativ cu un amestec de aer— NH_3 conținînd 0,3% în volume NH_3 saturat cu abur la temperatura de reacție și la o viteză de curgere de 0,1 m/s. După o oră, produsul a fost măcinat și reacția continuată timp de încă o oră. Prin spălare, s-a obținut heptahidrat pur, folosit apoi drept catalizator de conversie. Masa mai poate fi folosită și pentru desulfurarea gazelor.

03—1—011

OBȚINEREA ACIDULUI SULFURIC DIN GAZELE DE COCSERIE

Într-o uzină metalurgică a fost instalată o stație pilot care prelucrează zilnic 84 800 m³ gaze de cocserie, cu un conținut de circa 1% sulf. Gazele sînt desulfurate într-un pat fluidizat, la temperatură ridicată, cu ajutorul oxidului de fier. Atît hidrogenul sulfurat, cît și sulful organic legat, este eliminat aproape complet. Sulful absorbit se prelucrează la acid sulfuric, obținîndu-se 250 t acid sulfuric pe săptămînă. Necesarul de căldură a sistemului este acoperit din căldura degajată la arderea sulfului. O instalație avînd o capacitate de 906 000 m³/zi gaze este în curs de construire. Avînd în vedere că se lucrează cu gaze calde, noul procedeu lucrează mai rapid decît procedeele obișnuite, la care se întrebuințează rame sau turnuri de purificare. Necesarul de oxid de fier este de 4—5 ori mai mic.

03—1—012

RECUPERAREA URANIULUI DIN NĂMOLUL DE LEȘIERE

A fost elaborat un procedeu pentru recuperarea uraniului din nămolul rezultat la leșierea acidă a minereului de uraniu. Recuperarea se efectuează cu ajutorul cărbunelui poros care a fost impregnat cu di-2-etilhexil-pirofosfat. Acest din urmă compus formează pe suprafața cărbunelui o combinație cu uraniu. Granulația cărbunelui trebuie să fie astfel aleasă încît separarea lui de la pasta de minereu să fie posibilă prin cernere. Cărbunele trebuie să fie destul de dur pentru a putea evita cît mai mult pierderile de uraniu prin abraziunea cărbunelui.

În încercările descrise a fost folosit un cărbune activat cu vapori de apă. Cărbunele rămas pe sită după cernerea

pastei este supus desorbției cu ajutorul unei soluții de carbonat de sodiu, iar soluția de uraniu este prelucrată mai departe în mod obișnuit.

03—1—013

CUPTOR DE PRĂJIRE CU PAT FLUIDIZAT A fost construit recent un cuptor de prăjire care lucrează în pat fluidizat, la prăjirea piritei, pentru alimentarea unei fabrici de acid sulfuric, avînd o capacitate de 500 t/zi H_2SO_4. Pirita măcinată în particule, avînd dimensiuni sub 6 mm, se introduce incontinuu în cuptorul de prăjire. Stratul incandescent în cuptor formează un pat fluidizat avînd o grosime de 500—600 mm. Aerul se introduce forțat prin grătarul de la partea de jos. Cuptorul este prevăzut cu serpentine de răcire, din cauza reacției exoterme, în vederea împiedicării topirii piritei, care ar putea cauza distrugerea sistemului fluidizat. Serpentinele sînt alimentate cu apă fierbinte sub presiune și sînt confecționate din oțel obișnuit, folosit pentru boilere. Transmisia de căldură este ridicată (200 kcal/m²/h/°C) din care motiv suprafața de răcire este foarte mică, și anume numai 35 m², pentru un cuptor avînd o capacitate de 200 t pirită pe zi. Recuperarea căldurii este foarte eficace.

Sînt descrise detaliile de construcție și schema tehnologică a fabricației.

03—1—014

RECUPERAREA FLUORULUI ÎN INDUSTRIA FOSFAȚILOR La prelucrarea fosfaților naturali se degajă cantități importante de fluor, sub formă de tetrafluorură de siliciu, în cazul tratamentului acid, sau ca acid fluorhidric la calcinare. Avînd în vedere importanța industrială a fluorului și a pericolului de impurificare a atmosferei cu acești compuși toxici și corosivi, s-au întreprins cercetări practice, care au dovedit că recuperarea fluorului poate fi realizată în mod rentabil pe scară industrială. În cadrul acestor încercări au fost elaborate metode de obținere a criolitei, a fluorurii de aluminiu și a acidului fluorhidric din gazele reziduale care conțin, pe lîngă compuși de fluor, bioxid de carbon, oxizi ai sulfului și vapori de apă.

La prepararea criolitei au fost încercate două metode, și anume acidă și alcalină. La metoda alcalină se lucrează conform ecuației

$$2\,NH_4F + NaAlO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_3AlF_6 + 6NH_3 + 4H_2O$$

Soluțiile componenților se încălzesc la fierbere, se amestecă și apoi se acidulează cu bioxid de carbon față de fenolftaleină. Soluția se răcește, se acidulează eventual mai departe cu CO_2, criolita precipitată se filtrează, se spală și se usucă. Amoniacul degajat se recirculă.

La metoda acidă reacția este următoarea:

$$12\,NH_4F + 3\,Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Na_3AlF_6 + 6\,(NH_4)_2SO_4.$$

Din soluția slab acidă a reactanților se precipită criolita, care apoi se spală și se usucă.

La ambele metode s-a întrebuințat ca sursă de fluor, lichidul rezultat la spălarea gazelor reziduale de la cuptor, la care s-a adăugat amoniac soluție.

La metoda alcalină s-a putut recupera 95% din fluorul conținut în lichid, iar la metoda acidă, cel mult 92%. La ambele metode s-a putut obține o criolită care a corespuns normelor în vigoare, adică avînd impurități cel mult după cum urmează:

$$P_2O_5\ 0{,}1\%;\ SiO_2\ 0{,}6\%;\ Fe_2O_3\ 0{,}15\%;\ SO_3\ 5\%$$

Fluorura de aluminiu a fost obținută prin descompunerea prin încălzire a hexafluor-aluminatului de amoniu $(NH_4)_3AlF_6$, care formează AlF_3, bifluorură de amoniu și amoniac. Cei doi compuși din urmă se recirculă. Hexafluor-aluminatul de amoniu se obține, de asemenea, din lichidul de spălare a gazelor reziduale, neutralizate cu amoniac.

Acidul fluorhidric este absorbit ușor din gazele reziduale la 100°C, formîndu-se bifluorură de sodiu și poate fi desorbit la 250°C sau mai sus. Prin acest ciclu de absorbție-desorbție se poate recupera teoretic 65—85% din fluorul prezent sub formă de HF, în gaze reziduale. Încercările au arătat că bioxidul de carbon, bioxidul de sulf și vaporii de apă nu au nici un efect defavorabil asupra absorbției acidului fluorhidric la 100°C și nici nu sînt adsorbiți de NaF. Trioxidul de sulf a fost însă absorbit în prezența umidității și acidul fluorhidric a fost pus în libertate. Sub 250°C, acidul sulfuric lichid s-a condensat în patul de NaF, dar la 300 — 325°C patul a rămas uscat.

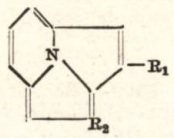
La o încercare cantitativă, două paturi de fluorură de sodiu poroasă au fost legate în serie, primul într-un tub de cupru pentru absorbția trioxidului de sulf la 30°C, iar al doilea într-un tub de argint la temperatura de 100°C, pentru absorbția acidului fluorhidric eliberat din primul pat. O cantitate de 95% din SO_3 a fost absorbită.

Pe baza cercetărilor executate se pare că metoda de fluorură-bifluorură de sodiu este adecvată la recuperarea acidului fluorhidric din gazele reziduale care conțin CO_2, SO_2, SO_3 și H_2O.

03—1—015

Chimie Organică

UN NOU SISTEM HETEROCICLIC A fost descoperit un nou tip de compuși heterociclici care conțin nuclee nesaturate conjugate, legate planar prin trei valențe covalente ale unui atom de azot:



Acești compuși au fost denumiți ciclazine și sînt extrem de stabili la aer, la lumină și la căldură. Ei nu posedă nici o proprietate bazică.

03—2—009

PURIFICAREA SOLVENȚILOR ORGANICI CU OXID DE ALUMINIU Eter etilic, liber de peroxizi, se poate obține prin trecerea acestuia printr-o coloană umplută cu oxid de aluminiu, preparată după metoda Brockman, la $pH = 7{,}7$. Alcoolul rafinat de 96% poate fi transformat în alcool de 99,5%, liber de aldehidă, cu ajutorul acestei metode. În mod similar, cloroformul poate fi eliberat de apă și de alcool, nu însă de fosgen.

03—2—010

DERIVAȚI NOI AI LANOLINEI Derivații polioxietilenici ai lanolinei acetilate sînt complet solubili în apă, în alcool, în uleiuri și în solvenți. Ei pot servi ca muianți și solubilizanți pentru preparate cosmetice și farmaceutice. Derivații noi ai lanolinei sînt lichide clare care nu sînt similare grăsimilor. Ele sînt puse în circulație fie ca produse complet acetilate, pentru preparate cu un conținut mare de alcool, fie parțial acetilate, pentru soluții apoase. Proprietățile hidrofobe cresc paralel cu creșterea gradului de acetilare.

03—2—011

SINTEZA ALCOOLULUI ETILIC DIN BIOXID DE CARBON ȘI HIDROGEN Alcool etilic, pe lîngă metanol, propanol și cantități mici de alcooli superiori, se pot obține din bioxid de carbon și hidrogen la presiune ridicată și la temperatură de 325—370°C, în prezența catalizatorilor de fier, nichel și cobalt, activați cu oxizii metalelor alcaline.

Lucrînd cu recircularea gazelor, rezultatele optime au fost atinse la o proporție de 1:3 între CO_2 și H_2O, la 200 at și 325—350°C, la o viteză spațială de 10—20 000 1/h și litru de catalizator. Pe un m³ de amestec s-au obținut circa 90 g alcooli, dintre care cea mai mare parte a fost alcool etilic, circa 80 g hidrocarburi, 345 g apă, circa 30 g oxid de carbon și 10 g diferiți compuși oxigenați, dintre care și acizi.

Catalizatorul de fier a fost mai stabil şi mai selectiv decît ceilalţi catalizatori. Sinteza are loc în mai multe faze.

03—2—012

Chimie Analitică

SEPARAREA URANIULUI ŞI A PLUTONIULUI DE PRODUSELE DE FISIUNE A fost elaborată o nouă metodă rapidă de separare prin extracţie în sistem lichid-lichid a uraniului şi a plutoniului dintr-o soluţie de acid clorhidric, cu ajutorul tri-izooctilaminei dizolvate în xilen sau în metil-izobutil-cetonă.

Atît uraniul, cît şi plutoniul pot fi separaţi astfel de toriu, metale alcaline, metale alcalino-teroase, pămînturi rare, zirconiu, niobiu, ruteniu şi alte elemente.

Folosirea tri-izooctilaminei are avantajul că acest compus este foarte puţin solubil în apă şi foarte uşor solubil în solvenţi organici. Xilenul a fost ales ca solvent pentru tri-izooctilamina, deoarece el este destul de inert atît din punct de vedere chimic, cît şi la radiaţii. Folosirea metil-izobutil-cetonei ca diluant pentru xilen este indicată, pentru evitarea gelificării acolo unde concentraţia uraniului este mai mare. La concentraţii şi mai mari, se întrebuinţează o soluţie de 20% tri-izooctilamină în metil-izobutil-cetonă.

Se pare că extracţia uraniului şi plutoniului cu ajutorul metodei descrise este mai adecvată decît extracţia cunoscută, cu tri-*n*-butil-fosfat, fiindcă se poate obţine o separare mai netă.

03—3—003

METODA KJELDAHL MODIFICATĂ Este cunoscut că azotul din compuşii nitro, din compuşii pirazolonici şi în cazul unei legături simple între doi atomi de azot nu poate fi determinat cu ajutorul metodei Kjeldahl.

S-a constatat că grupa nitro şi legăturile simple între doi atomi de azot pot fi transformate cantitativ, prin reducere, cu ajutorul prafului de zinc şi de fier, în grupe amino, în mediu neoxidant, ca de exemplu în acid formic, acetic, fosforic şi clorhidric. Grupele amino care s-au format pot fi apoi determinate uşor după metoda lui Kjeldahl. Determinarea durează aproximativ trei ore. Solventul cel mai preferabil este acidul formic.

Într-o variantă a metodei, compusul azotos este redus cu ajutorul aluminiului.

Se dau prescripţii exacte pentru ambele variante.

03—3—004

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A AMINOACIZILOR Reacţia *p*-benzochinonei cu aminoacizi poate fi folosită la determinarea azotului aminic. Prin măsurarea intensităţii coloraţiei formate la reacţia amestecului de aminoacizi necunoscuţi cu *p*-chinona, într-un anumit interval de *p*H, se pot obţine rezultate satisfăcătoare, în comparaţie cu un etalon.

Prezenţa azotului din grupe amido, sau imino, nu are nici o influenţă asupra reacţiei.

03—3—005

METODĂ RAPIDĂ DE IDENTIFICARE A BAZELOR PIRIDINICE Piridina, lutidina şi bazele similare pot fi identificate rapid în modul următor: la 1 ml din amestecul de bază se adaugă 1 ml acid acetic glacial şi 1 ml perhidrol 30% şi se încălzeşte la fierbere timp de 10 min. Se formează *N*-oxizi ai bazelor, care pot fi identificate prin cromatografie pe hîrtie. Drept vehicul se întrebuinţează un amestec de 75 părţi metiletil-cetonă, 15 părţi acid formic 98% şi 10 părţi apă distilată. *N*-oxizii pot fi observaţi pe hîrtie, după stropire cu o soluţie de acridină (stropirea se face cu ajutorul bioxidului de carbon), în lumina unei lămpi de cuarţ pentru analiză, sub formă de pete maro închis, sau negre, pe un fond albastru deschis.

Această metodă este în special interesantă pentru analiza bazelor din gudronul de cărbune brun.

03—3—006

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A CROMULUI O determinare rapidă şi exactă colorimetrică a cromului poate fi realizată prin extracţia cromului hexavalent din soluţii apoase de acid clorhidric normal, cu ajutorul 4-metil-2-pentanonei şi formarea culorii caracteristice a complexului cromului cu 1,5-difenilcarbohidrazidă în extract. Absorbţia soluţiei colorate se măsoară după 15 minute, la 540 mμ. Legea lui Beer este valabilă pentru aceste soluţii. Concentraţia optimă a cromului poate varia între 1 şi 10 γ în 6 ml soluţie. Cantităţi foarte mari de fier şi cantităţi moderate de vanadiu nu deranjează reacţia.

O singură extracţie ajunge pentru eliminarea întregii cantităţi de crom din soluţia clorhidrică diluată. Temperatura optimă a extracţiei este între 0 şi 10°C.

03—3—007

Macromolecule

O NOUĂ CATEGORIE DE RĂŞINI: POLIMERII OXIDULUI DE ETILENĂ De curînd s-a început fabricarea industrială a unui nou tip de răşini sintetice solubile în apă, pe bază de oxid de etilenă "Polyox". Polimerizarea oxidului de etilenă se realizează în prezenţa unor catalizatori pe bază de carbonaţi alcalini şi alcalino-pămîntoşi, la temperaturi de peste 70°C.

Principalele utilizări ale acestor produse sînt legate de puterea lor de îngroşare. Astfel, o soluţie de 1% din aceste răşini prezintă, la 25 °C o viscozitate de 460 cP. Cu titlu de comparaţie se poate vedea că alginatul de sodiu şi carboximetilceluloza au, în aceleaşi condiţii, o viscozitate de 20 şi respectiv de 12 cP. Aceste răşini au avantajul de a fi termoplastice şi solubile în diverşi solvenţi organici, ca de exemplu acetonitrilul, clorura de etilenă şi clorura de metilenă.

Polimerii oxidului de etilenă se utilizează şi pentru ancolajul ţesăturilor de bumbac şi de fibre sintetice.

03—4—002

ACETO-IZOBUTIRAT DE ZAHĂR Acest nou derivat a fost obţinut prin esterificarea zahărului cu un amestec din anhidridă acetică şi anhidridă izobutirică. Aceto-izobutiratul de zahăr este un lichid foarte vîscos (100 000 cP la 30°C), stabil şi compatibil cu majoritatea răşinilor, substanţelor peliculogene şi plastifianţilor şi foarte uşor solubil în solvenţi organici. Viscozitatea lui scade foarte mult în prezenţa solvenţilor organici, de exemplu un amestec de 10% alcool metilic şi 90 % aceto-izobutirat de zahăr are o viscozitate de numai 700 cP. Aceto-izobutiratul de zahăr poate fi considerat, din punct de vedere practic, atît ca o răşină, cît şi ca un plastifiant şi se întrebuinţează, în special, în lacuri pe bază de nitroceluloză. Duritatea peliculelor de nitroceluloză nu este influenţată în mod nefavorabil nici chiar la o proporţie de 20% nitroceluloză şi 80% aceto-izobutirat de zahăr. De aceea, acest produs poate fi întrebuinţat cu succes la fabricarea lacurilor mai consistente.

Viscozitatea aceto-izobutiratului de zahăr descreşte foarte mult paralel cu creşterea temperaturii. Astfel, la 100°C, viscozitatea lui este de numai 86 cP.

03—4—003

CAUCIUC „GREU" DIN APĂ GREA A fost preparat un cauciuc sintetic care constă exclusiv din cis-1,4-poliizopren, în care toţi atomii de hidrogen au fost înlocuiţi cu hidrogen greu (deuteriu).

S-a obţinut o cantitate de 250 g şi se prevede prepararea unei cantităţi mai mari. Drept materie primă pentru sinteza cauciucului deuterio, se întrebuinţează acetonă, care se transformă cu ajutorul apei grele de 99,5% în perdeuterio-acetonă. Aceasta se tratează cu perdeuterio-acetilenă potasică şi se formează perdeuterio-metilbutinol potasic, care dă prin deuteroliză cu apa grea, perdeuterio-metilbutinol. Din acest compus, în prezenţa unui catalizator de paladiu se obţine cu

deuteriu gazos, perdeuterio-metilbutenol, care apoi se transformă, cu ajutorul unui catalizator de alumină, în perdeuterio-izoprenă, pierzînd o moleculă de apă grea. Cauciucul sintetic perdeuterio-poliizoprenă se obţine apoi prin polimerizarea izoprenei perdeuteriată cu ajutorul unui catalizator de tip Ziegler, compus din triizobutil-aluminiu şi tetraclorură de titan.

Acest cauciuc sintetic este mai elastic decît cauciucul obişnuit, probabil din cauză că atracţia moleculară este mai redusă acolo unde hidrogenul este înlocuit cu deuteriu şi are o greutate specifică de 1,007 în loc de 0,9.

Cauciucul greu este întrebuinţat în prezent pentru cercetarea proprietăţilor fizice ale cauciucului.

03—4—004

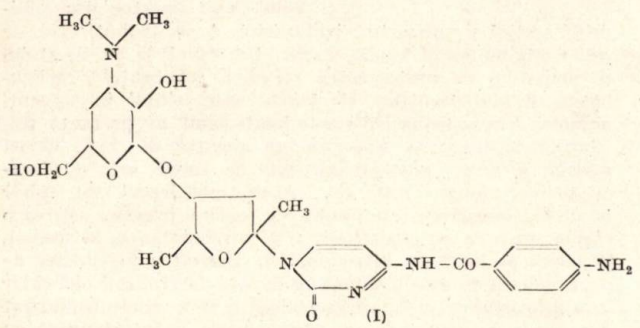
Biochimie şi medicamente

PURIFICAREA PENICILINEI Penicilina brută se purifică prin adsorbţie asupra fosfatului tricalcic neutru sau asupra unui fosfat cu afinitate similară şi eluare cu o soluţie apoasă de săruri la *p*H = 6,8 — 7,0. De exemplu 10 l cloroform cu un conţinut de 4—6 g penicilină (avînd o activitate de 50 unităţi Oxford pe mg) se agită timp de 5 min la temperatura de 2°C cu 200—300 g Ca $(PO_4)_2$ se filtrează, precipitatul se spală cu cloroform şi se usucă în vid.

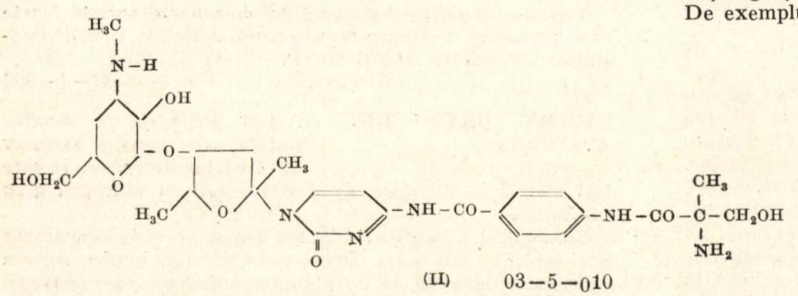
Precipitatul uscat se eluează întîi cu 500 ml şi apoi de cinci ori cu cîte 300 ml dintr-un amestec de soluţie de Na_2HPO_4 şi K_2HPO_4 0,0667 molare, în proporţie de 6 :4. Extractele combinate se acidulează, penicilina se extrage cu un solvent şi se transformă în sare pură de sodiu, avînd o activitate de 200—300 unităţi Oxford pe mg.

03—5—009

NOI COMPUŞI ANTIBIOTICI Au fost izolaţi din culturile microorganismului *Streptomices plicatus* doi compuşi noi antibiotici, plicacetină şi bamicetină, pe lîngă compusul amicetină, deja cunoscută. Toţi trei compuşii sînt foarte similari şi au dat rezultate bune în tuberculoza experimentală la şoareci. Formulele structurale ale plicacetinei (I) şi ale bamicetinei (II) sînt următoarele :



(I)



(II) 03—5—010

O NOUĂ CLASĂ DE SUBSTANŢE ANTIBIOTICE S-au izolat din mediile de cultură ale microorganismului *Streptomyces aureofaciies* (mutanţa 5—604) derivaţii desmetiltetraciclinei, care sînt foarte rezistenţi la acizi şi la alcalii. Aceştia sînt : hemihidratul clorhidratului 6-desmetil-tetraciclinei, $C_{21}H_{24}O_{8.5}\ N_2Cl$ şi sescvihidratul 7-clor-6-desmetiltetraciclinei $C_{21}H_{24}\ O_{9.5}N_2Cl$ cu p. t. 202—209°C, respectiv 174—173°C.

03—5—011

AGENŢI ANTITUBERCULOTICI S-au obţinut noi agenţi antituberculotici din 3-etoxi-4-hidroxi-benzaldehidă (bourbonal), un omolog al vanilinei care conţine grupa etoxi în loc de metoxi. Cian-acet-hidrazona, tiosemicarbazona şi izonicotinil-hidrazina bourbonalului au fost preparate şi încercate cu succes pe şoareci. Cercetări clinice asupra efectului acestor compuşi în tuberculoza umană sînt în curs şi rezultatele sînt promiţătoare. Se descrie detaliat metoda de preparare a acestor trei compuşi.

03—5—012

PURIFICAREA STREPTOMICINEI Se dizolvă în 15 ml alcool metilic, 15 g sulfat de streptomicină (avînd o activitate de 500 unităţi pe mg) şi se amestecă cu o soluţie de 7,5 g pentaclorfenol în 30 ml alcool metilic. Se ajustează *p*H-soluţiei cu NaOH 2 *n* la 7,2—7,4. Se filtrează precipitatul format, se adaugă 30 ml apă şi se agită timp de 5—6 ore. Rezultă un compus al pentaclorfenolatului de streptomicină cu sulfat de streptomicină. Acesta se usucă, se recristalizează din alcool metilic, se dizolvă în alcool butilic, se adaugă acid clorhidric diluat pînă la *p*H = 4,5—5,0. Stratul apos se separă şi se obţine după uscare sulfat de streptomicină pură, avînd o activitate de 830 unităţi pe mg.

Se pot întrebuinţa la purificare alte săruri de streptomicină şi alţi fenoli polihalogenaţi.

03—5—013

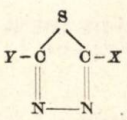
ÎNTREBUINŢAREA TIAZOLILOR ŞI A COMPUŞILOR ANALOGI ÎN INDUSTRIA DE MEDICAMENTE Compuşii tiazolici şi imidazolici sînt foarte răspîndiţi în celula vie. Vitamina B conţine un nucleu tiazolic ; histamina, un compus imidazolic, are un rol biochimic foarte important în procesele alergice ; pentosidele benzimidazolului sînt părţile componente ale acizilor ribonucleici din citoplasmă şi ale acizilor dezoxi-ribonucleici din cromosoma nucleului celular. Vitamina B_{12} conţine în molecula ei 5,6-dimetil-benzimidazol etc.

Compuşii tiazolici şi imidazolici sînt folosiţi într-o gamă largă de medicamente.

Prin introducerea bromului în anumiţi compuşi tiazolici, puterea lor bacteriostatică creşte foarte mult. De exemplu, 4-β-naftil-etil--5-bromtiazol este mult mai eficace decît compusul respectiv fără brom.

2,4-diamino-5-fenil-tiazolul este întrebuinţat în psihiatrie, avînd un efect curativ asupra diferitelor boli mintale. Acesta se întrebuinţează, de asemenea, în cazuri de respiraţie insuficientă, cauzată de pneumonie, de intoxicaţii cu compuşi barbiturici, sau în urma anesteziei.

Compuşii tiazolului, analogi cu 6-mercapto-piurină, au o acţiune pronunţată faţă de leucemie şi faţă de anumite tumori. Alţi agenţi anticanceroşi se obţin din compuşi tiadiazolici. De exemplu combinaţii de tip :



unde *X* înseamnă NH_2 sau NH-acil, iar *Y* înseamnă o grupă-$SO_2—NH_2$, sînt active contra diferitelor neoplasme.

Deoarece compuşii tiazolici seamănă de multe ori cu compuşii piridinici, nu este surprinzător faptul că anumite carbohidrazide ale tiazolului au o acţiune tuberculostatică. Compuşii tiazolici se întrebuinţează mult ca produse intermediare în industria de medicamente. 2-amino-tiazolul serveşte la sinteza sulfatiazolului, iar 4-metil-5-β hidroxietil-tiazolul la prepararea vitaminei B_1. Tiazolidinele sînt întrebuinţate în sinteza nouă a penicilinei.

Compușii imidazolici au fost studiați ca antimetaboliți în terapia cancerului și anume benzimidazolii, cuplați cu grupe de hidrați de carbon, au un efect benign asupra limfosarcomei în șoareci. Agentul antibiotic puromicina are o structură chimică similară și se crede că efectul terapeutic al acesteia se datorează formării prin hidroliză a 9-(3-amino-3-dezoxi-β-Δ-ribofuranoxil)-6-dimetil-purinei. Compușii de acest tip au atît proprietăți tripanocide, cît și anticanceroase.

Mercapto-4-izopropil-5-aminotiazol servește la sinteza 5-izopropil-2,4-tiohidantoinei, care se întrebuințează ca medicament cu acțiune hipoglicemică.

Compușii analogi azotați 1, 2, 4-triazolii au fost studiați din cauza efectului lor hipotensiv.

Aralchil-imidazolinele au o acțiune energică și sînt studiate în vederea folosirii lor în tulburările vaselor sanguine periferice.

2-izocianato-imidazolul, obținut din 2-mercapto-imidazol cu ajutorul bromurii de cian, are o acțiune antixoidă.

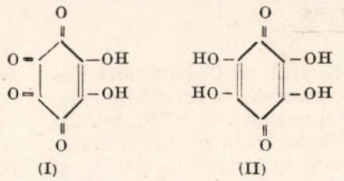
03—5—014

Probleme diverse

DEGRESAREA METALELOR A fost pusă la punct o nouă metodă de degresare a metalelor, respectiv a pieselor metalice care urmează să fie supuse unui tratament anticorosiv, galvanic etc. Degresarea are loc într-o cameră care conține vapori de solvenți organici, încălziți la 120°C, unde se introduc piesele reci. În urma condensării instantanee a solventului, acesta spală grăsimile foarte eficace, care se găsesc pe suprafața metalică. Din cauza temperaturii ridicate și umiditatea aerului este eliminată din pori, care devin astfel accesibili solventului. Operația de degresare durează 40—60 de secunde sau, la piesele mai complicate, circa 90 s.

03—7—001

ELIMINAREA STRONȚIULUI RADIOACTIV DIN ORGANISM Stronțiul radioactiv ^{90}Sr se depune în schelet, fiind foarte asemănător calciului și astfel nu se mai elimină din organism. Prezența acestui element, emițător de raze foarte puternice, cauzează organismului leziuni iremediabile. Complexonul (acidul etilendiamintetraacetic sau alți compuși similari) au un efect foarte slab de eliminare a ^{90}Sr din organism, însă cercetările cele mai recente au arătat că sărurile de sodiu sau de potasiu ale acidului rodizonic (I) sau ale tetraoxi-benzochinonei (II) se combină selectiv cu acest element radioactiv, chiar în prezența unui exces masiv de calciu.



(I) (II)

Acești compusă pot fi administrați oral, intravenos sau intraperitonial și sînt puțin toxici. După administrare, conținutul în ^{90}Sr al organismului scade cu o cincime pînă la o treime, în 24 ore. ^{90}Sr este eliminat cu ajutorul acidului rodizonic sau a tetraoxi-chinonei, sub formă de compus complex, prin rinichi.

03—7—002

OȚEL PLASTIC A fostă propusă repararea diferitelor obiecte și piese de oțel, ca de exemplu: șine, arcuri, roți, pompe, cisterne etc. un oțel plastic, constînd din 80% oțel pulverizat și 20% rășini epoxilice.

03—7—003

TERMOMETRU PENTRU TEMPERATURI FOARTE JOASE A fost pus la punct un termometru de rezistență din germaniu extrem de stabil în apropierea punctului zero absolut care, o dată calibrat, dă rezultate precise și reproductibile.

Piesa principală a aparatului constă dintr-o mică punte care a fost confecționată dintr-un cristal individual de germaniu. Germaniul conține urme de arsen, care funcționează drept activator. Puntea racordată la curent este introdusă într-un înveliș de platină și sticlă, care conține o cantitate mică de heliu pentru îmbunătățirea conductibilității termice. Rezistența se determină prin măsurarea căderii potențialului unui curent slab, cunoscut (de circa 10 μA) care trece prin punte.

Prin prezența urmelor de arsen, germaniul are un coeficient constant și ridicat de rezistență în jurul temperaturii de 4,2 °K. Rezistența germaniului cu urme de arsen în aparatul descris este de exemplu 1 ohm la temperatura camerei, 14 ohmi la 10 °K și 216 ohmi la 2 °K. Prin variația foarte mică a conținutului în arsen rezistența germaniului variază foarte mult și astfel este posibilă fabricarea termometrelor de rezistență cu caracteristici foarte diferite. 03—7—004

BREVETE

PROCEDEU DE FABRICARE A ACIDULUI TEREFTALIC DIN TOLUEN

Brevet R.P.R 40580/1467
Data înregistrării: 4. V. 1956
Data publicării: 21 II 1958

Titular: **Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei**
Autori: Prof. dr. ing. **Costin D. Nenițescu**, ing. **Ilie Dinulescu** și **Angela Mihai**

Procedeul pleacă de la toluen și trece prin fazele de *p,p'* — dimetilbenzofenonă și de acid *p*-toluic. Procedeul înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute anterior.

În prima fază se prepară *p, p'*-dimetilbenzofenona din toluen și tetraclorură de carbon, în prezența clorurii de aluminiu anhidre, tetraclorura de carbon servind totodată ca solvent diluant; derivatul diclorurat rezultat (difenildiclor-metan) este hidrolizat cu vapori de apă care antrenează și excesul de tetraclorură de carbon (randament 60—70%).

În faza a doua, *p, p'*-dimetilbenzofenona se transformă în acid *p*-toluic prin tratarea cu hidroxid de sodiu la 250—350°C timp de 10—15 min, într-o operație asemănătoare unei topituri alcaline (randament 70—90%); rezultă și un mol de toluen care se reciclează.

În ultima fază, acidul *p*-toluic este transformat în acid tereftalic prin metode cunoscute de oxidare. Prin folosirea tetraclorurii de carbon ca reactant și solvent diluant, se simplifică instalația de recuperare a două lichide și se reduc pierderile datorite ruperii lor prin distilare. Folosirea hidroxidului de sodiu este mai ieftină decît aceea a hidroxidului de potasiu.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

Bugetul de stat al Uniunii Sovietice pe anul 1959 prevede, în paralel cu creşterea venitului naţional de 9,3 % faţă de anul 1958, o importantă creştere a investiţiilor acordate industriei în general şi industriei chimice în special. Creditele acordate industriei reprezintă 252,4 miliarde de ruble, din care 145,3 provenind din buget şi 107,1 realizate din beneficiile întreprinderilor prin acumularea fondurilor de amortizare şi prin mobilizarea resurselor interne. Pentru agricultură se prevăd în buget 30,3 miliarde de ruble, iar pentru transporturi şi telecomunicaţii peste 25 miliarde ruble. Creşterea investiţiilor în anul 1959, în comparaţie cu anul 1958, este următoarea, pentru principalele ramuri ale industriei grele :

Siderurgia	32 % ;
Industria chimică	71 % ;
Industria petrolului şi a gazelor	23 % ;
Construcţii mecanice	33 %.

*

In laboratoarele Institutului politehnic bielorus s-au pus la punct noi reţete pentru fabricarea unor sticle care vor fi larg folosite în industrie. Printre acestea se enumeră o sticlă care se înmoaie între 1 500 şi 1 550°C şi care prezintă o rezistenţă excepţională la şocuri termice. De asemenea, s-a pus la punct un nou tip de sticlă care se înmoaie la 200°C şi care se poate alia cu aluminiu, magneziu şi alte metale şi aliaje uşor fuzibile. Această sticlă flexibilă poate fi folosită în industrie ca un excelent lubrifiant sau ca un mijloc foarte eficace pentru protejarea metalelor împotriva coroziunii.

*

Recordul mondial pentru compresibilitatea materiei, stabilit de fizicienii americani la circa 500 000 atmosfere, a fost depăşit cu de zece ori în cursul anului trecut de fizicienii sovietici care au realizat presiuni de 5 milioane de atmosfere. Pentru realizarea acestei presiuni cu adevărat formidabile, s-au imprimat viteze cosmice unor discuri din diferite materiale care apoi au fost supuse unor ciocniri. În momentul ciocnirilor au avut loc explozii. Cu ajutorul unor aparate de înregistrare de mare sensibilitate, s-au măsurat presiunile cu cîteva milionimi de secundă înaintea exploziei. Cu prilejul acestor experienţe s-au descoperit noi proprietăţi ale materiei care în curînd îşi vor găsi importante utilizări în tehnică. Astfel, sub acţiunea presiunilor mari, densitatea materialelor creşte : la plumb, densitatea se dublează la presiuni de circa 3,5 milioane atmosfere, iar la aur creşte de 1,5 ori.

De asemenea, modificările de structură cristalină a materiei se petrec sub acţiunea presiunilor mari cu viteze extraordinare. Astfel apa cristalizează la presiuni de 115 000 at în cîteva milionimi de secundă.

*

Institutul agrofizic din Leningrad condus de academicianul A. Ioffe, întreprinde vaste cercetări în vederea utilizării polimerilor în agricultură. În afara serelor, a conductelor de apă pentru irigaţii şi a numeroase unelte auxiliare confecţionate din mase plastice şi experimentate în agricultură, institutul se ocupă cu ameliorarea solului prin adaosuri de mase plastice care le modifică structura, îmbunătăţindu-le în numai cîteva ore.

*

Geologii sovietici au descoperit noi zăcăminte de petrol la Belebei, în apropierea oraşului Ufa. În anul trecut, în Başchiria s-au descoperit în total opt zăcăminte noi de petrol, cu mari rezerve.

*

Regiunea Kursk deţine cele mai mari zăcăminte de fier din lume, rezervele acestora atingînd 9 trilioane de tone de minereuri. În cadrul planului septenal această regiune va deveni o bază de materii prime importante pentru Rusia centrală şi meridională. În vederea punerii în exploatare a acestor zăcăminte, încă de anul trecut au fost deschise numeroase mine în regiunea Iujno-Korobovsk. Creşterea producţiei de minereuri din această regiune este prevăzută a se desfăşura atît de repede încît peste cinci ani se va ajunge la o producţie de 20 milioane t/an minereuri extrase la zi.

*

La Kirovacan a luat fiinţă încă din anul trecut un nou institut de cercetări chimice. Acesta este al cincizeci şi optulea institut de cercetări din Republica Armeană.

*

La Verknîi-Dniepropetrovsk se construieşte unul din cele mai importante combinate de amidon din Europa. Acest combinat, care va prelucra zilnic 450 t de porumb, a fost astfel proiectat încît întreaga fabricaţie va fi mecanizată şi automatizată.

*

In cadrul dezvoltării industriale preconizată pentru Siberia Orientală, industria aluminiului va ocupa un loc important. La Irkuţc şi la Krasnoiarsk se prevede construirea a două uzine de aluminiu care vor folosi ca materii prime marile zăcăminte descoperite în regiunea Tuva. De altfel, în această regiune s-a descoperit un nou tip de minereu conţinînd 90 % nefelină şi denumit Tovinit. Rezervele din acest minereu se întind pe o suprafaţă de circa 35 km², în unele părţi ele ajungînd pînă la suprafaţa solului.

*

Ştiri din R. Cehoslovacă

In conformitate cu planurile de dezvoltare ale industriei chimice cehoslovace, la nord de Praga, la Kralupi se prevede construirea cu ajutorul Uniunii Sovietice a unei uzine de cauciuc sintetic, care va fi pusă în funcţiune în anul 1964. De asemenea, se prevede construirea unei uzine de îngrăşăminte azotoase la Sala, în sudul Slovaciei. Această uzină va folosi ca materie primă în sinteza amoniacului gazele naturale descoperite în regiunile din apropiere.

*

Ştiri din R. P. Polonă

In anul 1958, pentru dezvoltarea minelor de sulf din bazinul Vistulei, s-au acordat peste 250 milioane de zloţi, cea mai mare parte a acestor investiţii fiind destinată zăcămintelor de la Piazecno, unde producţia de sulf va creşte de la 150 000 la 305 000 t/an în paralel cu scăderea preţului de cost.

In regiunea Mahov, prin extinderea exploatării la capacitatea prevăzută, se va ajunge la o producţie de 3 milioane t minereuri de sulf pe an, ceea ce reprezintă 600 000 t sulf.

În paralel, în apropierea Tarnobrzegului s-a început construirea unei mari rafinării de sulf care în prima etapă, în anul 1961, va prelucra anual 700 000 t minereuri.

În ceea ce priveşte producţia de acid sulfuric, pentru creşterea acesteia, încă din anul trecut a început construirea unei noi uzine moderne care în prima etapă, la sfîrşitul anului viitor, va putea să funcţioneze cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, urmînd ca în perspectivă această uzină să-şi mărească capacitatea de şase ori.

*

Cu ajutorul Uniunii Sovietice, în R. P. Polonă se va construi o mare rafinărie de petrol, a cărei capacitate de producţie în prima etapă—1963 - 1964— va fi de două milioane t. În a doua etapă — 1966 - 1967 — capacitatea de prelucrare a acestei rafinării se va dubla, urmînd ca în final (1975) capacitatea de producţie a acesteia să atingă opt milioane de tone.

Pînă acum, R. P. Polonă dispunea de cinci rafinării de petrol a căror capacitate totală era de circa 750 000 t. Prin construirea noii rafinării, care va fi alimentată cu ţiţei din U.R.S.S. în afara carburanţilor se vor crea importante baze de materii prime pentru dezvoltarea unei puternice industrii petrochimice.

*

Ştiri din R. P. Ungară

Producţia de medicamente din R. P. Ungară se află în continuă creştere, atît ca tonaj, cît şi ca sortimente. Prin

modernizarea și reutilarea marilor întreprinderi producătoare de medicamente producția acestora va fi în anul 1965 de circa 25 de ori mai mare decît în anul 1949. În prezent, industria chimico-farmaceutică a reușit să acopere pentru un mare număr de produse, consumul intern și să și exporte multe medicamente, numărul țărilor care importă medicamente din R. P. U. atingînd cifra de 58. Printre noile medicamente intrate în producție se enumeră la fabrica Chinoin din Budapesta sulfamide antidiabetice, sulfamide cu acțiune retard, noi antibiotice din grupul tetraciclinelor, noi tipuri de polivitamine etc.

La fabrica de medicamente dinKöhanya a început producția de prednisolonă, de medicamente noi hipotensive, de penicilină retard și de noi forme de antibiotice asociate.

*

Industria metalurgică ungară se află în plină dezvoltare; la centrul siderurgic de la Stalinvaroș, prin punerea în funcțiune a unui nou laminor, producția de oțel laminat va atinge anul acesta 400 000 t, Stalinvaroș devenind astfel unul dintre centrele metalurgice cele mai moderne din Europa centrală.

*

În laboratoarele de cercetări ale întreprinderilor de materiale fotografice din R. P. Ungară s-au efectuat cercetări privind utilizarea de mase plastice combinate cu halogenuri de argint pentru fabricarea emulsiilor pentru filme. Diversele rețete realizate au fost studiate din punct de vedere al comportării lor în timpul developării, al fixării, al conservării și al rezistențelor mecanice în general. Printre masele plastice supuse încercărilor se menționează acidul polimetacrilic, acetatul de polivinil, precum și amestecuri de alcool polivinilic și gelatină.

*

Producția de aluminiu a R. P. Ungară a crescut după date preliminare de la 26 000 t în anul 1957 la 41 000 t în 1958. În mod proporțional a crescut și producția de bauxită, de la 917 000 t în 1957 la circa 1,2 milioane t în 1958.

Pentru dezvoltarea în continuare a producției de aluminiu, s-au descoperit recent importante baze de materii prime. Astfel, în apropierea combinatului Veszprem s-a descoperit, la o adîncime de 300 m, un zăcămînt de bauxită de 36 m grosime, care prin mărimea sa constituie cel mai important zăcămînt de bauxită descoperit pînă acum în R.P.U.

*

Știri din R. P. Chineză

Subsolul Chinei deține importante baze de materii prime pentru dezvoltarea unei industrii complexe, el încă nefiind explorat decît în anii puterii populare. Cu prilejul cercetărilor geologice efectuate în ultimii ani, s-au descoperit rezerve de minereuri ale căror mărimi sînt cu adevărat spectaculoase. Astfel, în ceea ce privește minereurile de fier, rezervele R.P. Chineze ating 100 miliarde t, pentru zăcămintele de cărbuni 1 500 miliarde t, iar pentru cele de fosfați 3 000 miliarde t.

La Ciung-King s-au descoperit cele mai bogate zăcăminte de azbest din lume, rezervele acestora atingînd 20 milioane t. Lungimea fibrelor de azbest din acest zăcămînt deține, de asemenea, un record mondial, ele atingînd 1,5—1,8 m, știut fiind că cel mai lung fir de azbest descoperit pînă acum, și considerat de altfel ca o raritate, se află expus la British Museum și atinge 1,08 m.

*

Potrivit datelor preliminare ale Direcției de stat de statistică a R. P. Chineze, producția globală industrială a crescut în anul 1958, în comparație cu anul 1957, cu peste 60 %. Producția de oțel a atins în anul trecut 11 milioane t, cea de energie electrică 27,5 miliarde kWh, extracția de țiței 2,25 milioane t, extracția de cărbune 270 milioane t, numărul de mașini unelte peste 90 000 bucăți, iar producția de țesături de bumbac 6,4 miliarde m.

În cursul anului 1958, volumul și ritmul construcțiilor industriale au crescut considerabil, fiind date parțial sau total în funcțiune peste 700 mari întreprinderi, adică mai mult decît în toți anii primului plan cincinal.

Pentru producția agricolă, anul 1958 reprezintă un an record. Producția globală de grîu, orez și alte culturi alimentare a atins 375 milioane t, ceea ce a permis să se rezolve în mare problema aprovizionării cu alimente a populației țării. Producția globală de bumbac a atins 3,35 milioane tone.

*

În industria chimică s-au realizat numeroase noi unități, atît pentru mărirea capacității de producție pentru produsele existente, cît și pentru fabricarea unor produse noi. În această dezvoltare, un rol important l-a deținut ajutorul tehnic sovietic, atît sub forma de documentații, cît și sub formă livrării complexe de utilaj și instalații. Printre numeroasele unități noi puse în funcțiune în anul trecut se menționează:

— o instalație pentru concentrarea minereurilor de fosfor, la Nanking, cu o capacitate de producție anuală de 300 000 t minereu concentrat, care va fi folosit în fabricarea diferitelor sorturi de îngrășăminte fosfatice;

— o uzină pentru fabricarea maselor plastice, a insecticidelor și a stimulatoarelor de creștere pentru plante, cu o capacitate de producție anuală de 49 000 t, la Tainan, în provincia Shansi;

— o uzină pentru producerea hidroxidului de sodiu, a acidului clorhidric, a tricloretilenei, a agenților de albire și a carburii de calciu, precum și a policlorurii de vinil, cu o capacitate de producție de 1 500 t/an pentru ultimul produs, în Mongolia, care va intra în funcțiune în acest an;

— o uzină de medicamente de extracție, o instalație pentru fabricarea auromicinei și o instalație pentru fabricarea efedrinei. De asemenea, s-au construit și pus în funcțiune instalații noi pentru producerea experimentală de ser antiscarlatinos, de vaccin antivariolic, precum și pentru alte numeroase seruri și vaccinuri.

În paralel cu construirea de noi unități productive, cercetarea s-a dezvoltat în mod corespunzător în toate ramurile industriei chimice. De asemenea, s-au pus bazele unei industrii constructoare de utilaje chimice și de aparate de măsură și control necesare industriei chimice. Astfel, la Shanghai, prin comasarea întreprinderilor Șinșeng și Șinsin, s-a organizat o întreprindere producătoare de aparate de măsură și control, care asigură o producție anuală de 34 000 dispozitive pentru măsurarea presiunii, a debitelor, a temperaturii, precum și a altor instrumente speciale de măsură.

Pentru dezvoltarea industriei de îngrășăminte azotoase, a început fabricarea primelor compresoare de gaze de înaltă presiune pentru sinteza amoniacului. Aceste compresoare cu o capacitate de 7 800 m³/h și cu o putere de 2 400 CP sînt confecționate pentru instalații de amoniac necesare unor linii tehnologice de 50 000 t/an îngrășăminte azotoase.

*

Un complex industrial bazat pe chimizarea gazului metan

La Ravenna, în Italia, s-a construit o uzină de cauciuc sintetic și o unitate de îngrășăminte azotoase folosind ca materie primă gazul metan.

În anul 1952, cînd s-a proiectat inițial complexul sus-amintit, s-a pornit de la premisa că baza de materii prime pentru cauciucul sintetic va fi fracțiunea C4 rezultată ca subprodus al rafinăriilot din Italia. Ulterior însă s-a constatat că acestea nu pot încă asigura suficiente gaze pentru realizarea unei producții de 30 000 t/an cauciuc sintetic și s-a hotărît să se treacă de la gazele de rafinărie la gazul metan ce se găsește în regiune, combinînd producția de cauciuc sintetic cu cea de îngrășăminte azotoase. Armonizînd balanțele de producție între aceste instalații s-a ajuns la o capacitate de producție de 35 000 t/an cauciuc sintetic și 750 000 t/an îngrășăminte azotoase. Noul complex este situat în apropierea mării, apa industrială necesară — 4000 - 5 000 m³/h — fiind pompată din mare și trecută prin coloane cu zeoliți.

Fluxul tehnologic al complexului este următorul: oxigenul cu o puritate de 98% și azotul cu o puritate de 99,98% sînt asigurate de o instalație de lichefiere a aerului tip Linde, prevăzută cu două rezervoare de gaze de cîte 10 000 m³ fiecare. Înaintea comprimării, aerul este filtrat cu ajutorul unor compresoare centrifugale mari, acționate de turbini cu abur. Oxigenul este folosit la fabricarea acetilenei prin oxidarea parțială

a metanului prin procedeul BASF. După separarea acetilenei din gazele rezultate, acestea sînt trimise în instalaţia pentru sinteza amoniacului. Solventul folosit pentru absorbţia acetilenei reţine, de asemenea, şi mici cantităţi de gaze mai uşoare decît aceasta, care sînt extrase prin degazare şi folosite drept combustibili. Acetilena este hidratată la acetaldehidă în două reactoare care lucrează în paralel. Reactoarele, cilindrice verticale, conţin o suspensie apoasă de sulfat de mercur, de sulfat feric şi de mercur metalic. În timpul hidratării se

Gazele rezultate după separarea acetilenei, împreună cu vaporii de apă, sînt trecute în gaze de sinteză, din care bioxidul de carbon este separat şi folosit în fabricarea sulfatului de amoniu, iar excesul de hidrogen ce depăşeşte raportul molecular $N_2 : H_2$ 1 : 3 este folosit la hidrogenarea acetaldehidei. Amoniacul obţinut prin sinteză este parţial oxidat la acid azotic şi trecut apoi în azotat de amoniu, parte din amoniac împreună cu ghips şi bioxidul de carbon rezultat din spălarea iniţială a gazelor de sinteză fiind trecute în sulfat de amoniu.

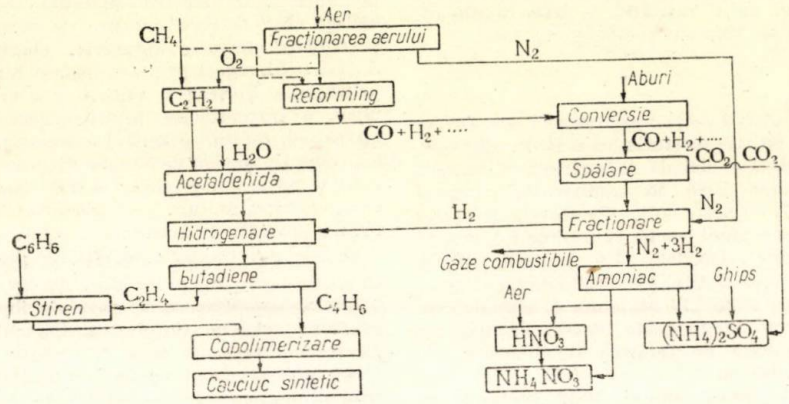


Fig. 1.

formează, de asemenea, şi mici cantităţi de acid acetic şi aldehidă crotonică. Produsele rezultate din reacţie în fază de vapori sînt răcite şi spălate cu apă pentru absorbţia acetaldehidei. Soluţia de acetaldehidă rezultată conţine mici cantităţi de acetilenă, care este recuperată prin absorbţie şi reintrodusă în circuit. Faza următoare, de hidrogenare a acetaldehidei şi de conversie în butadienă, se bazează pe procedeul pus la punct de Ostromislenski, care a observat primul formarea butadienei la trecerea unui amestec de alcool şi acetaldehidă peste caolin folosit drept catalizator. Atît reactorul de hidrogenare, cît şi cel de dehidrogenare sînt tubulare şi umplute cu masă catalitică în interior. Temperatura este controlată şi regulată cu ajutorul unui circuit extern de difenil-difeniloxid (Dowtherm). Hidrogenarea acetaldehidei este exotermă şi Dowthermul preia căldura cedînd-o apei cu ajutorul coloanei răcitoare. Procesul de formare a butadienei este endoterm, reactorul fiind încălzit cu ajutorul Dowthermului, care este la rîndul său preîncălzit într-un cuptor cu funcţionare cu gaz metan.

Stirenul necesar copolimerizării este produs într-o instalaţie auxiliară din benzen şi etilenă, în prezenţa clorurii de aluminiu şi a clorurii de etil, ultima fiind folosită ca sursă de acid clorhidric, acesta avînd rolul de promotor. Reacţia are loc în reactoare cilindrice, menţinîndu-se temperatura la 95°C cu ajutorul răcirii. Faza ulterioară de fabricaţie a stirenului constă din dehidrogenarea etilbenzenului în prezenţă de catalizatori.

Procesul de copolimerizare între butadienă şi stiren are loc în emulsia apoasă stabilizată cu ajutorul săpunului, într-un reactor cu pereţi dubli, la temperatură joasă.

Din schema alăturată se poate vedea valorificarea complexă şi fluxul tehnologic al celor două instalaţii — cauciuc sintetic şi îngrăşăminte azotoase — cu valorificarea economică reciprocă a subprodusel rezultate.

*

Noi unităţi

In Italia, pe linia chimizării gazului metan, la Ravenna a început construirea unei uzine de negru de fum, destinat industriei cauciucului. Capacitatea acestei unităţi, care va fi pusă în funcţiune în acest an, este de 14 000 t/an. Tot pentru industria cauciucului, la Borgaro, în apropierea Turinului, s-a început construcţia unei uzine pentru fabricarea acceleratorilor de vulcanizare -şi a antioxidanţilor. Durata construcţiei acestei uzine este apreciată la nouă luni.

*

In regiunea Siria a Republicii Arabe Unite, zăcămintele de petrol, descoperite acum trei ani în apropierea frontierei Irakului vor putea furniza o producţie de ţiţei de două milioane t/an. Pentru prelucrarea acestei producţii, în luna iulie a acestui an va fi pusă în funcţiune rafinăria de la Homs, construită de către R. Cehoslovacă, şi care va dispune de o capacitate de producţie de un milion t/an.

*

Pe baza unui nou procedeu pus la punct de G. Natta, uzina Castellanza a societăţii Montecatini îşi va dubla producţia de formaldehidă, atingînd 66 000 t/an. Noul procedeu constă în oxidarea alcoolului metilic în prezenţa unui catalizator pe bază de oxizi metalici în locul argintului folosit pînă acum şi permite obţinerea unei aldehide formice de mare puritate, conţinînd sub 1% alcool metilic, ceea ce suprimă operaţiile de extracţie şi rectificare a alcoolului metilic conţinut în produsul finit.

*

La sfîrşitul anului trecut a intrat în funcţiune la Oulu, în Finlanda, o instalaţie pentru electroliza clorurii de sodiu cu o capacitate de producţie de 6 000 t/an clor şi 170 t/an hidrogen. Această instalaţie are posibilităţi de dublare a capacităţii de producţie, însă acest fapt este condiţionat de construirea în nordul ţării a unei instalaţii de celuloză sulfit, proiectată şi care ar deveni beneficiara producţiei, uzinei de electroliză.

*

Ştiri din R. D. Germană

La Salzwedel a fost pusă în funcţiune o nouă uzină de acid sulfuric a cărei producţie zilnică este de 60 t. Costul acestei uzine este de 10 milioane mărci. În cursul celui de-al treilea plan cincinal, la Salzwedel se prevede a se construi încă o uzină de acid sulfuric, a cărei capacitate de producţie va fi de 120 t/zi.

În vederea sporirii continue a producţiei de acid sulfuric în afara uzinelor susmenţionate se află în curs de construcţie sau de modernizare şi alte numeroase uzine. Astfel, încă în cursul anului trecut, uzinele Oranienburg şi Premnitz au fost complet modernizate, mărindu-li-se totodată capacitatea de producţie, iar la sfîrşitul celui de-al doilea plan cincinal trebuie să intre în producţie cu o primă linie tehnologică de 60 000 t/an cea mai mare fabrică de acid sulfuric din lume, la Coswig. Această unitate, a cărei capacitate de producţie va atinge pînă în anul 1963 220 000 t/an, va costa circa 120 milioane mărci.

Capacitatea de producţie de acid sulfuric va atinge, conform planurilor de perspectivă, un milion de tone în anul 1970 în R.D. Germană.

Producţia actuală de acid sulfuric din R.D.G. este împărţită pe principalii consumatori după cum urmează :

Fibre sintetice	35,3 % ;
Îngrăşăminte fosfatice	21,0 % ;
Metalurgie	24,9 % ;
Înnobilarea cărbunilor	2,8 % ;
Industria chimică	12,8 % ;
Alte scopuri industriale	3,2 %.

*

Uzinele Terson au pus la punct un nou produs pentru lipit mase plastice, pe bază de răşini sintetice polimerizate, cu ajutorul curenţilor de înaltă frecvenţă. Cu ajutorul acestui nou agent aditiv se pot lipi foi de policlorură de vinil, dure sau plastifiate, pe suport sau fără suport, dînd o deosebită rezistenţă la lipire. Agentul adeziv se aplică pe suprafaţa destinată lipirii prin şpriţuire sau prin pensulare, iar uscarea lipiturii se face la aer sau la o uşoară încălzire, după caz.

LAŢIU N.: **Cristalografia fizică.** Editura Tehnică 1958, 345 pag., 312 fig.

Cercetătorul băştinaş era obligat pînă în prezent să recurgă pentru îndrumare, în domeniul cristalografiei fizice, la literatura străină sau la cursuri litografiate în condiţii adeseori nereuşite, ca: reproducerea grafică a desenelor, fotografiilor şi microfotografiilor, atît de necesare înţelegerii cristalografiei şi aplicaţiilor ei pe teren. Lucrarea urmăreşte în primul rînd un scop didactic, ca să pună în mîna studenţilor care urmează cursul de mineralogie, informaţia strict necesară înţelegerii cursului. Dar cartea constituie şi un îndreptar pentru inginerul minier, pentru chimist, geolog sau mineralog care, în practica de toate zilele, au de rezolvat problemele ridicate de valorificarea bogăţiilor minerale ale ţării noastre.

După o scurtă introducere, în care se prezintă simetria fenomenelor fizice în cristale şi proprietăţile fizice scalare sau vectoriale care definesc aceste cristale, se reamintesc proprietăţile fizice scalare (căldura specifică şi densitatea). Dată fiind importanţa practică a densităţii pentru prepararea mecanică (mai ales hidrogravitică) a minereurilor, autorul dezvoltă suficient de mult metodele de determinare a densităţii. Credem că la enumerarea lichidelor dense, ar trebui să se renunţe la nominalizarea ca soluţia lui C. Rohrbach în locul denumirii chimice.

Poate că importanţa practică a densităţii în prepararea minereurilor ar fi trebuit subliniată şi mai mult, pentru ca studentul să acorde un interes deosebit acestui capitol.

Al doilea capitol al cărţii prezintă proprităţile fizice vectoriale, începînd cu duritatea, cu problemele legate de cristalogeneză şi dizolvare a cristalelor şi se încheie cu piro- şi piezoelectricitatea cristalelor, proprietăţi atît de mult folosite în tehnica modernă.

Al treilea capitol se ocupă de proprietăţile fizice elipsoidale, bivectoriale de simetrie superioară ale cristalelor, acordîndu-se locul cuvenit cristalografiei optice. După ce reaminteşte teoriile vechi în legătură cu explicarea naturii fizice a luminii — poate prea pe larg pentru studentul care a mai întîlnit aceste concepţii în cursul de fizică — se definesc elementele mişcării ondulatorii radiante, se lămureşte interferenţa şi se dau o serie de tabele foarte utile de interferenţă. După ce reaminteşte propagarea luminii în medii fizice cristalizate şi amorfe, precum şi legile reflexiei şi refracţiei luminii, se dau metodele de determinare ale indicilor de refracţie.

Proprietăţile optice ale mediilor fizice cristalizate sînt prezentate şi explicate cu numeroase figuri ca şi lumina polarizată. Aparatele optice utilizate în mod curent în practica mineralogică sînt, de asemenea, descrise pe larg, precum şi pregătirea de secţiuni microscopice şi studiul lor în lumina naturală şi polarizată.

Sînt trecute în revistă proprietăţile optice aparente ale mineralelor, de la culoare şi luciu pînă la asterism şi luminiscenţă.

Autorul dă îndrumări asupra folosirii mesei universale la determinări optice şi asupra analizei cantitative microscopice, asupra analizelor chimice în secţiuni subţiri şi analize spectrale. Datele asupra tehnicii microfotografierii şi a microproiecţiilor trebuie completate şi cu tipuri de aparate din lagărul democratic.

Proprietăţile termice, electrice, termoelectrice şi magnetice ale cristalelor sînt pe larg înfăţişate, ca şi polarizarea dielectrică.

Ultimul capitol se ocupă de proprietăţile fizice bivectoriale de simetrie inferioară, ca: elasticitatea, clivajul, alunecarea în trepte, figurile de lovire şi de presiune şi casură.

Lucrarea, bogat documentată, rod al unei activităţi didactice de peste trei decenii la Cluj şi Timişoara, este un preţios auxiliar pentru tehnicienii legaţi de activitatea minieră şi un îndrumător pentru noile cadre ce se formează în domeniile apropiate de valorificarea bogăţiilor minerale ale ţării.

Condiţiile grafice sînt remarcabile şi numărul mare de scheme, reproduceri fotografice şi microfotografice fac ca textul să fie mai uşor asimilat.

Vom face o obiecţie asupra numărului prea mre de citări de nume proprii, reprezentînd mai mult o evoluţie istorică a teoriilor sau procedeelor descrise şi considerăm o lipsă absenţa bibliografiei de referinţă şi a unei table de materii alfabetice.

L. S.

REVISTA REVISTELOR

Documentarea, în problemele actuale ale ramurii de activitate respective, se impune tehnicianului care doreşte şi ţină pasul vremii sale. Ritmul de dezvoltare al ştiinţei şi industriei în general şi al celui de chimie în special, este rapid, după cum o arată cele *80 000* articole şi cărţi care apar anual în toată lumea în domeniul chimiei.

Adeseori, autorii sau cititorii revistei noastre nu au cunoştinţă de lucrările apărute în celelalte 18 reviste ASIT, în buletinele Academiei sau ale institutelor de învăţămînt superior, care atacă probleme de chimie sau în legătură cu chimia.

Ne-am propus să semnalăm astfel de articole cititorilor noştri, în această rubrică, începînd cu problemele legate de materia primă şi, deci, cu Revista Minelor.

*

Clasificarea rezervelor de substanţe minerale utile solide interesează îndeaproape industria chimică, stabilind criteriile de determinare a rezervelor de materii prime de chimizat, prin conturarea lor în spaţiu, precizarea condiţiilor tehnico-miniere, calitatea, respectiv concentraţia zăcămîntului, fluxul tehnologic de preparare şi chimizare şi caracterul economic al rezervelor şi rentabilitatea exploatării şi valorificării zăcămîntului.

În ultimele numere ale Revistei Minelor, această problemă este dezbătută pe larg. În nr. 9 (pag. 425—426) se reproduc recomandările consfătuirii ASIT din 9 iunie 1958 cu privire la *criteriile de clasificare a rezervelor de substanţe minerale utile, cu aplicare la zăcămintele din R.P.R.*, iar nr. 10 reproduce două referate susţinute la consfătuire, şi anume: Ianovici V., Murgu M. şi Ionescu D. — *Consideraţii generale asupra clasificării rezervelor de substanţe minerale utile solide* (pag. 435—442). După ce se trec în revistă clasificările adoptate în diferite ţări, se precizează criteriile de clasificare a rezervelor din R.P.R. în cele cinci categorii *A*, *B*, C_1 C_2 şi *D* şi se fac propuneri pentru îmbunătăţirea clasificării şi anume:

Categoria A: rezerve studiate şi cunoscute integral, atît geologic, cît şi ca tehnologie de preparare şi valorificare industrială, pe care se poate planifica producţia, cu planuri de exploatare industrială şi finanţarea lor, servind pentru elaborarea proiectelor tehnice. Limita de erori admisă la calculele rezervelor este de $\pm 10\%$.

Categoria B: rezerve studiate şi cunoscute aproape integral, cu o limită de erori la calculul rezervelor de $\pm 20\%$, servesc pentru motivarea cheltuielilor de deschidere în vederea exploatării şi pentru finanţarea construcţiilor în cazul că valorificarea s-a exprimentat pe scară semiindustrială şi s-a eleborat proiectul tehnic.

Categoria C_1: rezerve studiate şi cunoscute parţial, cu erori admise la calculul rezervelor de $\pm 40\%$, servesc pentru lucrările de explorare de detaliu, planificarea de perspectivă a întreprinderilor industriale şi eventual şi pentru elaborarea proiectelor tehnice.

Categoria C_2: rezerve ipotetice, calculate pe baza unor date izolate, cu erori în calculul rezervelor de $\pm 80\%$, servind pentru lucrările de explorare preliminară şi planificarea lucrărilor pentru trecerea rezervelor la categorii superioare.

Categoria D: rezerve de prognoză, propuse pe baza unor prospecţiuni geologice şi geofizice regionale, cu erori în calculul rezervelor pînă la 100 %, servind pentru elaborarea planurilor de perspectivă şi finanţarea lucrărilor de prospecţiuni în detaliu.

Articolul precizează condiţiile de încadrare la fiecare categorie a rezervelor — atît a celor de bilanţ — care îndeplinesc condiţiile industriale şi tehnico-miniere de exploatare, cît şi a celor în afară de bilanţ, care nu pot fi întrebuinţate imediat în industrie, datorită calităţii zăcămîntului, concentraţiei lui în substanţe minerale utile sau dificultăţilor de exploatare, dar care pot constitui un potenţial de valorificare industrială şi un obiectiv de cercetare.

Al doilea referat se ocupă de: *Criterii de clasificare a rezervelor de minereuri aurо-argentifere cu aur nativ* (Popa Aron, Catilina Romulus şi Iacubovici R. (442—449) după gradul de cunoaştere, destinaţia industrială şi gradul de pregătire a zăcămîntului pentru exploatare şi valorificare, dînd şi un model de tablou de evidenţă a rezervelor după destinaţia industrială, grad de pregătire pentru exploatare şi gradul de cunoaştere.

Un alt articol care poate interesa sectorul chimic, mai ales prin consecinţele prevăzute, este: *„Îmbunătăţirea indicilor de flotare prin folosirea reactivilor colectori în amestec"* (Tomov I. (449—456), care se referă la experienţele făcute în U.R.S.S. şi necesitatea de a se utiliza şi la noi amestecuri de colectori cu xantaţi alchilici cu catene de diverse lungimi, mai ales după ce încercările ICEMIN au arătat o reducere a reactivului de la 56 g/t la 12 g/t şi deci posibilitatea scăderii preţului de cost şi a unor randamente de extracţie îmbunătăţite la materialele piritoase care interesează atît de mult dezvoltarea industriei de acid sulfuric.

Articolul *„Consideraţii privind terminologia în tehnica fluidizării"* (Anghel V., nr. 10, 467—470) discută definirea termenilor şi dă o tabelă cu traducerea a 22 termeni uzuali în fluidizare din română şi rusă, cehă, franceză, germană şi engleză. Cum tehnica fluidizării cucereşte tot mai multe domenii de aplicare în industria chimică, precizarea respectivă este binevenită.

O comunicare ICEMIN despre *„Aplicarea răşinilor schimbătoare de ioni la analiza sulfului din minereuri prin metoda Lunge"* (Ionescu M., Demetrescu A., Mitran E., nr. 10, 473—475) prezintă o metodă rapidă de eliminare a fierului din soluţia obţinută la dezagregarea minereului cu sulf cu amestec oxidant şi brom, prin interschimb ionic între o răşină de cationit (polimer metilen fenolic sulfonat) şi soluţie, fără a se mai face precipitarea amoniacală la cald. Operaţia de trecere prin coloana schimbătoare de ioni durează 15 min şi se face precipitarea ionului sulfuric cu $BaCl_2$.

Una dintre problemele de prespectivă este asigurarea unei baze materiale pentru industria aluminei, a aluminiului metalic şi a siluminului, cum şi a produselor refractare aluminoase.

Printre materiile prime de luat în considerare în perspectivă este şi distenul, a cărui ocurenţă în R.P.R. o discută Superceanu C., Maieru O. şi Grosu A. *„Zăcămintele de disten din Carpaţii Meridionali ca bază de materii prime refractare silico-aluminoase"* în nr. 9 pag. 410—414.

Distenul este un silicat de aluminiu conţinînd circa 63% Al_2O_3 şi se găseşte la noi în ţară în masivul cristalin al Semenicului, al Sebeşului şi al Făgăraşului. Autorii au identificat şi distenite compacte cu 80—90% disten şi micaşişturi cu 40—50% disten.

Interesante sînt şi datele privind conţinuturile de disten şi concentratele de trog obţinute din nisipurile aluvionare din bazinele rîurilor care spală masivele cristaline respective. La Semenic, aluviunile conţin 1—3% disten, iar la trog s-au obţinut concentrate cu 10% disten; în aluviunile de la Pianul de Sus, provenite din masivul Sebeşului, distenul ajunge la 2—3%, iar concentratele de trog au 15—18% disten; în aluviunile apelor provenite din Făgăraş, se găsesc 0,5—1% disten obţinîndu-se concentrate de trog de 5—7% disten. Separarea distenului de ceilalţi silicaţi rămîne însă o problemă deschisă.

În nr. 11, se fac *consideraţii tehnico-economice asupra prelucrării şi valorificării cărbunilor bruni lemnoşi* (ligniţilor) din R.P.R. (prof. dr. ing. Blum I. şi ing. Rosenberg M.), ajungîndu-se la concluzia că brichetarea semicocsului de lignit pare mai puţin economică decît alte căi de valorificare, raportat la costul unităţii calorice utile.

Articolul prof. ing. Bumbu V. dă indicaţii interesante şi pentru industria chimică, privind procedee şi dispozitive pentru verificarea etanşeităţii conductelor destinate transportului de fluide în timpul montării şi al exploatării.

V. Brana face o scurtă trecere în revistă a problemei metalelor rare şi disperse, enumerînd la metale rare Li, Rb, Co, Be, Zr, Nb şi Ta şi la metale disperse Ga, In, Ge, Re şi Cd. Nota respectivă cuprinde cîteva indicaţii sumare, dar interesante, asupra mineralelor de obîrşie şi ocurenţa acestora. Definiţiile date şi criteriile clasificării merită o discuţie mai largă.

Dozarea gravimetrică a zirconiului din nisipurile aluvionare (ing. Dumitrescu L. şi chim. Wasserman I.) prezintă sumar procedee de dezagregare şi separare cu dozarea gravimetrică cu fosfat diamonic sau cu cupferon, menţionînd în treacăt şi alte metode gravimetrice şi colorimetrice.

Considerăm că o astfel de prezentare trebuie însoţită totdeauna de bibliografie — pentru ca să se faciliteze accesul la sursa de informaţie a cititorului interesat.

În nr. 12, un articol privind sarcinile şi realizările trustului de prospecţiuni, explorări şi deschideri de mine noi, semnat de directorul T.P.E.D.M.N., Nădăban D., trece în revistă realizările din cei 4 ani de activitate în care s-au precizat rezervele unor zăcăminte în exploatare şi au fost cercetate peste 250 obiective. Exploatările se fac pe circa 40 şantiere distribuite la 6 întreprinderi. S-au identificat o serie de zăcăminte aluvionare cu substanţe utile şi o serie de zăcăminte minerale, din care o parte aşteaptă valorificarea chimică.

În acelaşi număr (pag. 565—542) Scripăt V., Superceanu C., Botnarencu A. şi Maieru O. prezintă *aluviunile cu rutil provenite din cristalinul getic al carpaţilor meridionali*, şi anume din Banat (Muntele Mic, Poiana Ruscă şi Semenic), Sebeş şi Lotru şi aluviunile din Nordul Făgăraşului.

13 reproduceri fotografice, precum şi tabele cu analiza chimică şi granulometrică a rutilului aluvionar şi o tabelă cu razele ionice, liniile spectrale şi poziţia geochimică a elementelor chimice întîlnite în rutil, completează articolul, care ajunge la concluzia că cele mai interesante aluviuni cu rutil sînt cele din Banat şi că în timp ce rutilul din roci acide conţine urme de Sn, Nb, Ta şi Y, cel din rocile bazice are Fe, Mn, Cr, V şi Se.

Superceanu C. (pag. 552—562) prezintă *un studiu asupra skarnelor vesuvianice şi granitice cu conţinut de 0,27—2,12% BeO* în zăcămîntul de contact de la Ciclova (Banat) pe care le compară cu vesuviane străine şi identifică spectrografic şi alte elemente rare.

Ing. Bădescu I. face *consideraţii asupra ivirilor de fosfaţi naturali de la Cuza Vodă-Medgidia* (pag. 575—577), arătînd că întreg faciesul cretos galben de la baza senonianului este fosforos datorită impregnaţiilor cu collophan ($Ca_3P_2O_8H_2O$) şi dahlit ($3Ca_3(OO_4)_2 \cdot 2\ CaCO_3.H_2O$), care se regăsesc şi în pelicule subţiri.

Stratul de fosfaţi naturali, din ivirile din Valea Hagi Cabul, prezintă grosimi variabile de la 0,2 la 10 m. Conţinutul de Fe_2O_3 este redus şi fosfatul similar celor din nordul Franţei poate fi folosit după concentrare şi măcinare direct ca îngrăşămînt fosfatic, sub formă de făină, asimilabilă, ceea ce, pentru sarcinile de chimizare a agriculturii dobrogene, este deosebit de interesant.

Samoilă I. şi Popa I. publică *studiul calcografic al minereurilor complexe de la Leşul Ursului*. Mineralele luate în considerare sînt: pirita, blenda, tetraedrit, calcopirită — uneori cu incluziuni de aur —, galena, mispichelul, pirotina, magnetita, bismutina şi molibdenita, aflate în rocile metamorfice epizonale profirogene, cu şişturi cuarţitice sericitoase, cloritoase şi grafitoase. Studiul este binevenit, dată fiind importanţa acordată valorificării acestui zăcămînt complex pentru dezvoltarea industriei chimice în perspectivă.

L. S

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

70. FENOLUL C_6H_5OH

(continuare din nr. 2)

c) Prin hidroliza clorbenzenului cu ajutorul hidroxidului de sodiu. Un amestec de clorbenzen, difeniloxid şi o soluţie diluată de hidroxid de sodiu în aceleaşi proporţii ca şi în procedeul anterior (*b*) este trimisă sub presiune într-un reactor la 360°C şi 340 at. Prin folosirea unui schimbător de căldură de mare eficacitate, căldura de reacţie este suficientă pentru a menţine temperatura necesară reacţiei.

Produsele rezultate: fenolat de sodiu, clorură de sodiu, apă, monoclorbenzen nereacţionat şi hidroxid de sodiu, sînt răcite şi trimise într-un vas de acidulare unde, cu ajutorul acidului clorhidric, fenolatul de sodiu este descompus cu punerea în libertate a fenolului care este separat prin decantare şi purificat prin distilare în vid. Stratul apos de clorură de sodiu, conţinînd fenol dizolvat, este supus unei antrenări cu vapori pentru recuperarea fenolului. *Randamentele* în fenol faţă de clorbenzenul folosit sînt de 90—95%.

Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă de fenol sînt:

Monoclorbenzen	1 140 kg;
Hidroxid de sodiu	1 240 kg.

Acest procedeu este foarte interesant atunci cînd energia electrică este disponibilă la preţuri convenabile pentru a o putea folosi la o electroliză a clorurii de sodiu. În acest sens, clorura de sodiu în soluţie rezultată de la neutralizarea fenolatului de sodiu cu acid clorhidric serveşte ca materie primă. Clorul rezultat este folosit la clorurarea benzenului cu formare de clorbenzen şi acid clorhidric, ultimul fiind folosit la neutralizarea fenolatului. Hidroxidul de sodiu rezultat la electroliză este folosit la hidroliza clorbenzenului aşa încît se realizează o valorificare complexă şi în circuit închis, pornind de la benzen şi clorură de sodiu şi ajungînd la fenol şi clorură de sodiu.

d) Din benzen prin procedeul regenerativ. Benzenul este transformat în fenol în două etape: în prima, benzenul în fază de vapori preîncălzit în prealabil la 500°C este amestecat cu acid clorhidric şi vapori de apă şi aer încălziţi la aceeaşi temperatură. Acest amestec este trecut peste o masă de contact alcătuită din clorură de cupru şi de fier, care se menţine la 200—230°C prin răcire cu ajutorul aerului. La o singură trecere, circa 10% din benzenul introdus este transformat în monoclorbenzen. Produsele de reacţie sînt condensate pentru separarea monoclorbenzenului rezultat şi pentru recuperarea benzenului nereacţionat.

Monoclorbenzenul brut este supus unei distilări pentru a-l separa de micile cantităţi de policlorbenzeni rezultaţi şi apoi supus, într-o a doua fază, hidrolizei prin trecere la circa 500°C în amestec cu vapori de apă peste silicagel. Printr-o singură trecere, aproximativ 10% din monoclorbenzenul introdus este hidrolizat. În paralel, se formează difenileter şi mici cantităţi de gudroane care împreună nu depăşesc 10% din cantitatea de fenol formată. Produsele rezultate, răcite, sînt spălate cu apă şi fenolul extras. Excesul de apă dizolvă acidul clorhidric care este folosit din nou pentru prepararea clorbenzenului. Randamentul în fenol faţă de cantitatea de benzen folosită este de 70—85%, iar acidul clorhidric este recuperat în proces, în proporţie de 97%, pierderile de 3% incluzînd atît pierderile mecanice, cît şi cele de clor din produsele policlorurate.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de fenol distilat sînt următoarele:

Benzen	1 000 kg;
Apă	3,5 m³
Acid clorhidric (20°Bé)	173 kg.

e) Din benzen, prin oxidare. Benzenul în fază de vapori în amestec cu aerul în proporţii echimoleculare este trecut printr-un reactor căptuşit cu cărămizi refractare şi ai cărui pereţi interiori sînt acoperiţi cu oxid de bor, care inhibă reacţiile secundare. Temperatura de lucru este de 600—800°C, iar ca sursă de căldură se foloseşte însăşi exotermicitatea reacţiei. La o singură trecere, circa 8—10% din benzen este oxidat formîndu-se fenol circa 4/5 şi difenil, aproximativ 1/5.

Produsele de reacţie sînt condensate pentru separarea benzenului nereacţionat de produsele de oxidare. Benzenul este reintrodus în circuit, iar fenolul împreună cu difenilul sînt supuse unei separări prin extracţia fenolului cu apă urmată de o redistilare. Difenilul este purificat separat.

Randamentul în fenol raportat la cantitatea de benzen folosită este de 50—60%.

Consumurile specifice pentru obţinerea unei tone de fenol sînt următoarele:

Benzen	1 590 kg;
Aer (N)m³	5 674 m³;
Hidroxid de sodiu	2 kg.

f) Din benzen prin hidroperoxid de cumen. Benzenul este alchilat cu propilenă la izopropilbenzen. Izopropilbenzenul este oxidat cu aer la 4 at şi 110°C cu formare de hidroperoxid de cumen, randamentul la o singură trecere fiind de 27—30% în produsul urmărit. Excesul de izopropilbenzen uscat în prealabil cu ajutorul hidroxidului de sodiu este reciclat. Hidroperoxidul de cumen este transformat în fenol şi acetonă în prezenţă de acid sulfuric în proporţie de 0,02—0,1%, la temperaturi variind între 30 şi 60°C. *Randamentul* de transformare a hidroperoxidului de cumen este de 96—97%, în condiţii stricte de respectare a tuturor parametrilor tehnologici.

Dacă se pleacă de la izopropilbenzen, *consumurile specifice* pentru o tonă de fenol şi 560 kg acetonă, sînt următoarele:

Izopropilbenzen	1 550 kg;
Aer	283 m³;
Acid sulfuric	mici cantităţi.

Utilizări. Aproximativ 60% din întreaga cantitate de fenol este folosită la fabricarea răşinilor fenolice, circa 20% în industria de coloranţi, 5% ca desinfectant şi insecticid, iar 15% în alte scopuri.

În primele două decenii ale secolului nostru, cea mai mare parte din fenol era obţinut ca subprodus al cocseriilor, fenolul de sinteză apărînd în tonaje crescînde o dată cu dezvoltarea producţiei de bachelită, care a cunoscut în perioada 1930—1940 o ascensiune remarcabilă.

Din punct de vedere cronologic, primul procedeu industrial de sinteză a fost cel prin sulfonare şi topire alcalină, care a început să fie depăşit în anul 1925 de procedeul de hidroliză a clorbenzenului cu ajutorul

carbonatului de sodiu, cu atît mai mult cu cît la acea dată, lipsa de debuşeu pentru clor permitea obţinerea clorbenzenului la preţuri foarte avantajoase. Cu toate acestea, procedeul de obţinere a fenolului prin sulfonarea benzenului ameliorat prin trecerea în proces continuu a acestei prime faze nu a fost încă abandonat, el asigurînd şi astăzi o mare parte din producţia de fenol. O analiză comparativă a celor şase procedee este greu de făcut, deoarece procedeul cel mai economic depinde de la o ţară la alta de preţul de revenire al clorului — condiţionat la rîndul lui de preţul energiei electrice, de consumul şi calitatea fenolului solicitat şi în sfîrşit de existenţa unei industrii petrochimice care să pună la dispoziţie benzenul şi să valorifice propilena. În acest sens, ultimul procedeu descris, care permite în paralel obţinerea de acetonă şi fenol, şi care datorită noutăţii lui are încă unii indici de consum condiţionaţi de parametri acoperiţi de brevete, apare totuşi ca cel mai avantajos şi unicul în premisele existenţei de baze de materii prime corespunzătoare care să prezinte perspective de dezvoltare în viitor. Acest fapt este confirmat în ultimii ani în cadrul complexelor petrochimice, ambele produse rezultate prin acest procedeu fiind la fel de utile în industria de sinteză organică.

71. FERICIANURI $K_3Fe(CN)_6$; $Na_3Fe(CN)_6$

a) Prin oxidarea ferocianurilor cu clor, urmată de evaporarea soluţiei şi de spălarea produsului pentru separarea clorurilor formate.

b) Prin oxidarea electrochimică a ferocianurilor. În cazul oxidării ferocianurii de potasiu la fericianură, la o densitate de curent pe anord de 50 A/m². Randamentul de curent este de 95,62%, iar randamentul mediu de oxidare de 94,5%. Electroliza are loc la temperatura de 40—50°C, în celule cu diafragmă şi cu dispozitive de agitare a electrolitului în spaţiul anodic, şi cu electrozi de nichel. Tensiunea în electrolizor este de 2,5—3 V, iar consumul de energie electrică pe tona de fericianură de potasiu este de 350 kWh.

Fericianura de potasiu este larg folosită în imprimeria textilă, în vopsitorie, în tehnica fotografică şi în lucrări de laborator.

Dintre cele două procedee menţionate, cel de-al doilea a căpătat cea mai largă utilizare industrială, datorită simplicităţii tehnologiei şi dezavantajelor pe care le prezintă primul procedeu în purificarea produsului finit.

72. FEROCIANURI $K_4Fe(CN)_6$; $Na_4Fe(CN)_6$

a) Cea mai veche metodă de obţinere a ferocianurilor constă în topirea deşeurilor animale (deşeuri de piele, sînge uscat, copite, păr etc.) cu carbonat de potasiu şi strunjitură de oţel, în cazane de fontă prevăzute cu agitatoare. După solidificarea topiturii prin răcire, ferocianura de potasiu formată se extrage cu apă, din care apoi se recristalizează.

b) Prin spălarea gazelor de cocserie, după răcirea şi separarea gudronului şi a naftalinei, cu o soluţie de carbonat de sodiu şi carbonat de fier. Ferocianura de sodiu formată în soluţie se separă prin cristalizare.

c) Prin tratarea cianurilor cu sulfat feros; în cazul obţinerii ferocianurii de potasiu, cianura de potasiu în soluţie apoasă se tratează cu sulfatul de fier, în timp ce pentru obţinerea ferocianurii de sodiu, cianura de sodiu se topeşte cu carbonatul de fier.

d) Prin tratarea cianurii negre (rezultată prin topirea în cuptor electric a cianamidei cu clorură de sodiu şi cărbune, la 1 400—1 500°C), cu o soluţie de sulfat feros. Sulfatul de calciu rezultat din reacţia dintre cianura de calciu conţinută în cianura neagră şi sulfatul feros, împreună cu impurităţile insolubile din cianura neagră (cărbune, hidroxid de calciu etc.) se depun sub forma unui nămol, după a cărui separare, soluţia de ferocianură de sodiu şi de calciu se trece în ferocianură de sodiu prin tratare cu carbonat de sodiu sau cu clorură de sodiu, sau în ferocianură de potasiu prin tratare cu o soluţie de clorură de potasiu, care precipită o ferocianură dublă de calciu şi potasiu; aceasta, după separare, se tratează cu o soluţie de carbonat de potasiu, care precipită ionul de calciu sub formă de carbonat de calciu, lăsînd liberă în soluţie ferocianura de potasiu care se separă prin cristalizare.

Dintre cele patru procedee menţionate, primul şi-a pierdut economicitatea datorită utilizărilor mai folositoare ce se dau astăzi deşeurilor animale. Cel de-al doilea procedeu nu numai că este cel mai economic, dar este şi obligatoriu acolo unde există instalaţii de cocsificare, deoarece acidul cianhidric conţinut în gaze, în afară de acţiunea sa vătămătoare, este şi corosiv, aşa încît absorbţia lui devine o necesitate. Pentru ţările care nu dispun însă de cocserii, sau al căror consum în cianuri şi ferocianuri depăşeşte producţia acestora, procedeul care a cîştigat cel mai mult teren este cel de-al patrulea, care porneşte de la un produs brut, fără să necesite instalaţii de obţinere costisitoare.

73. FLUORUL F_2

Fluorul se obţine prin electroliza unui amestec de acid fluorhidric — fluorură de potasiu în stare topită la temperaturi ce variază în funcţie de proporţia dintre cei doi produşi; compoziţia optimă a electrolitului este fluorură de potasiu: acid fluorhidric 1 : 2, în acest caz electroliza avînd loc la 90—120°C. Electroliza are loc într-o celulă construită din tablă de oţel, prevăzută cu manta de răcire cu apă, cu catod de oţel, cu diafragmă şi cu anod din grafit. Densitatea de curent variază între 1 075 şi 2 150 A/m², iar randamentul de curent ajunge pînă la 95%. După degajarea de la anod, fluorul este răcit cu ajutorul azotului ichid şi — lichefiat — este introdus în tuburi de oţel cu nichel.

Utilizări: Deşi fluorul a fost izolat prin metoda electrolitică descrisă, de peste 70 de ani, pînă acum un deceniu el avea utilizări foarte restrînse datorită marii sale reactivităţi chimice şi dificultăţilor de manipulare. În ultimii ani însă, utilizarea fluorului ca atare a crescut vertiginos, atît datorită proprietăţilor excepţionale pe care le prezintă unele hidrocarburi fluorurate ca lubrifianţi la temperaturi înalte, cît şi faptului că introdus în doze foarte mici în apa potabilă, în locul clorului, ca agent de sterilizare, el împiedică formarea cariilor dentare, întrucît el intră în compoziţia emailului de pe dinţi. În ultimii ani, fluorul a început să fie utilizat şi în fabricarea unor mase plastice folosite în industria chimică, datorită rezistenţelor lor mari la coroziune. Din aceste motive, celulele pentru electroliză producătoare de fluor au început să apară ca instalaţii anexe pe lîngă un număr din ce în ce mai mare de uzine petrochimice, care îl folosesc pe loc, evitînd toate cheltuielile legate de lichefierea şi transportul lui.

74. FLUORURA DE ALUMINIU AlF_3

a) Prin tratarea unei soluţii apose de acid fluorhidric în concentraţie de 9—10% cu hidroxid de aluminiu. Fluorura de aluminiu se depune sub formă cristalizată, care se separă şi se usucă. Soluţia mamă, rămasă după cristalizarea fluorurii de aluminiu, saturată în aceasta, se foloseşte la fabricarea criolitului.

Consumurile specifice de materii prime necesare pentru o tonă de fluorură de amoniu sînt următoarele:

Acid fluorhidric	(100%)	800 kg;
Hidroxid de aluminiu	(Al_2O_3)	710 kg.

b) Prin neutralizarea acidului fluorhidric cu amoniac în vederea obţinerii de fluorură de amoniu, care se separă prin cristalizare; prin tratarea acesteia în soluţie cu hidroxid de aluminiu la cald, timp de 6—8 ore, se formează un precipitat de fluor-aluminat de amoniu, care după filtrare şi uscare la 300—400°C trece în fluorură de aluminiu şi fluorură de amoniu, ultima degajîndu-se datorită volatilităţii. Dintre cele două procedee cunoscute, primul pare mai simplu, în timp ce cel de-al doilea duce la un produs mai pur.

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

154

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

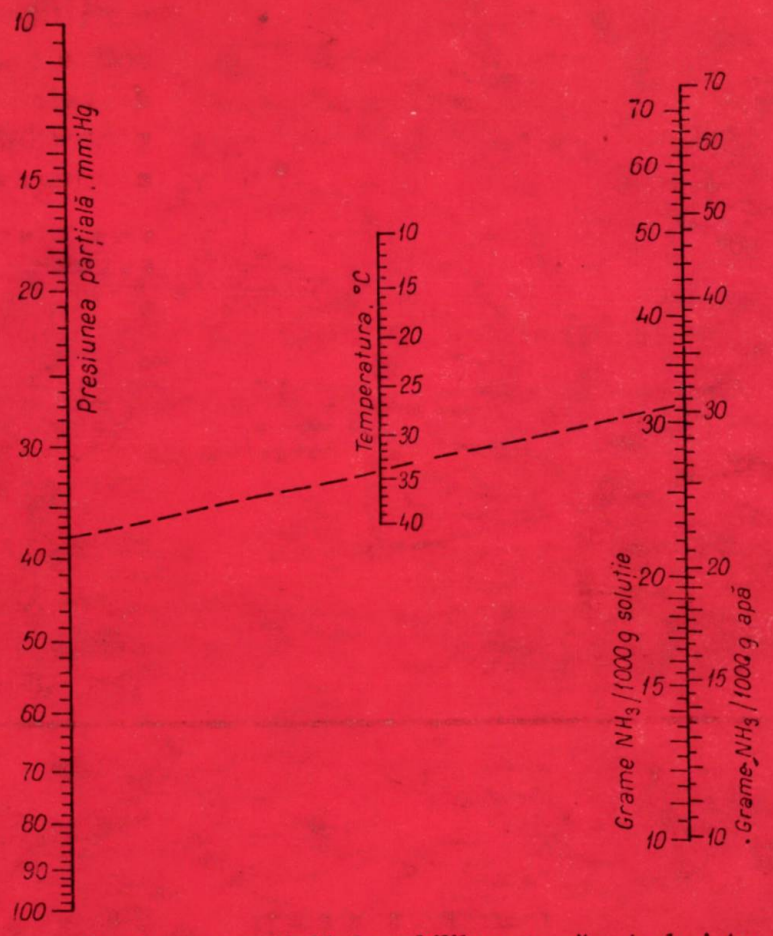
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

★

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R.— Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin.—Revista este editată de „ASIT".—Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A S.I.T. 070 124 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Nomogramă pentru determinarea presiunii parțiale de echilibru a amoniacului în soluție



Presiunea parțială de echilibru se găsește la intersecția dreptei care unește punctele corespunzătoare concentrației și temperaturii soluției, de pe scările respective, cu scara presiunii parțiale.

(După TAPPI — Data Sheet 184).

C. 235 – Întreprinderea Poligrafică nr. 3 București

Lei 5

E 1146

R

REFERATIVĂ

REVISTA DE CHIMIE

SUMAR

I. Moldovan: Posibilităţile de dezvoltare ale industriei chimice din R.P.R. . . . 185
I. V. Robu: Asupra criteriului de separare prin cromatografie. 188
Th. Sorin: Fluidizarea în procedeele de prăjire în tehnologia chimică anorganică. 192
N. Mendelsohn, E. Pincovschi şi S. Pintilie: Considerente în legătură cu cinetica prăjirii statice a piritei. . 199
F. Gotthard şi N. Reusz: Experimentarea unui evaporator pelicular . . . 204
E. Ruckenstein şi O. Smigelschi: Cu privire la procesul de amestecare (I). 211
M. Klang şi A. Brîncoveanu: Obţinerea substanţelor tensioactive prin peroxidarea alcanilor 214
I. Gh. Popescu şi M. Stănciulescu: Consideraţii tehnico-economice generale asupra posibililăţii de fabricare a clorurii de vinil-monomer în R.P.R. . . 218
R. Bucur: Studiul conductometric al adsorbţiei ionice. 226
N. P. Penceff: Despre unele metode noi de microdozare a potasiului. . . 231

Institutul de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI

4

APRILIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

СОДЕРЖАНИЕ

И. Молдован, Возможности развития химической промышленности в РНР 185
И. В. Робу, О критерии отделения хроматографическим методом 188
Т. Сорин, Использование принципа флюидизации в процессах обжига неорганической и цветной металлургии 192
Н. Мендельсон, Е. Пинковский, С. Пинтилие, Соображения в связи с кинетикой статического обжика пирита. 199
Ф. Готтард, Н. Реус, Испытание пленчатого испарителя. 204
Е. Руккенштейн и О. Смигельский, О процессе перемешивания (I) 211
М. Кланг и А. Брынковяну, Получение поверхностноа-активных веществ окислением алканов и перекисными соединениями.. 214
И. Г. Попеску и М, Станчулеску, Общие технико-экономические соображения о возможности производства мономера хлористого винила в РНР. 218
Р. Букур, Кондуктометрическое исследование ионовой адсорбции 226
Н. Пенчев, О новых методах микроопределения калия. 231

SOMMAIRE

I. Moldovan, Possibilités de developpement de l'industrie chimique dans la R.P.R. 185
I. V. Robu, Sur les critères de séparation par chromatographie 188
Th. Sorin, Application du principe de la fluidisation aux procédés de grillage de la chimie inorganique . . . 192
N. Mendelsohn, E. Pinkovschi et S. Pintilie, Considérations sur la cinétique du grillage statique des pyrites 199
F. Gotthard et N. Reusz, Expérimentation d'un évaporateur à film 204
E. Ruckenstein et O. Smighelschi, Sur le procès de mélange (I) 211
M. Klang et A. Brîncoveanu, Obtention des substances tensioactives par péroxidation des alcanes. . . 214
I. Gh. Popescu et N Stănciulescu, Considérations technico-économiques générales sur la possibilité de fabrication du chlorure de vinyle monomère dans la R.P.R. 218
R. Bucur, Etude conductométrique de l'absorbtion ionique 226
N. P. Penceff, Quelques nouvelles méthodes de microdosage du potassium 231

INHALTSVERZEICHNIS

I. Moldovan, Entwicklungsmöglichkeiten der chemischen Industrie in der R.V.R.. 185
I. V. Robu, Über die Kriterien der chromatographischen Trennung 188
Th Sorin, Anwendung des Fliessbettprinzips in den Röstverfahren der anorganischen Chemie 192
N. Mendelsohn, E. Pinkovchi und S. Pintilie, Betrachtungen über die Kinetik des statischen Röstens von Pyriten 199
F. Gotthard und V. Reusz, Experimentierung eines Filmverdampfers 204
E. Ruckenstein und O. Smighelschi, Über den Mischvorgang (I). 211
M. Klank und A. Brîncoveanu, Herstellung von oberflächenaktiven Substanzen durch Peroxydierung von Alkanen 214
I. Gh. Popescu und N. Stănciulescu, Allgemeine technisch-wirtschaftliche Betrachtungen über die Herstellungsmöglichkeit von monomerem Vinylchlorid in der R. V. R. 218
R. Bucur, Konduktometrisches Studium der ionischen Adsorbtion 226
N. P. Penceff, Einige neue Mikrobestimmungsmethoden für Kalium. 231

CONTENTS

I. Moldovan, Possibilities for the development of the chemical industry in the R.P.R. 185
I. V. Robu, On the criterions of separation by cromatography 188
Th Sorin, Utilisation of the fluidization principle in the roasting processes of the inorganic chemistry. . . 192
N. Mendelsohn, E. Pinkovchi and S. Pintilie, Considerations on the kinetics of the static pyrite roasting 199
F. Gotthard and N. Reusz, Testing a film evaporator 204
E. Ruckenstein and O. Smighelschi, On the mixing process (I). 211
M. Klang and A. Brîncoveanu, Obtention of surface active products by alkane peroxydation 214
I. Gh. Popescu and N. Stănciulescu, General technical-economic considerations on the possibilities of manufacturing monomer vinyl chloride in the R.P.R. 218
R. Bucur, Conductometric study of the ionic adsorbtion. 226
N. P. Penceff, Some new microdetermination methods for potassium 231

E 1446

1883

СОДЕРЖАНИЕ

И. В. Робу, **О критерии отделения хроматографическим методом,**

По аналогии с „относительной летучестью" при фракционировании идеальных смесей в водится понятие .„относительного распределения" при хроматографическом разделении. На основе данного критерия отделяемости выводится функция связывающая количество теоретических равновесий и коэффициент „относительного распределения" в процессе хроматографического отделения. На основе этой аруккции сопоставлены раздение при помощи фракционирования и хромотаграфии.

Д.К. 545.844

Revista de Chimie X, (1959), nr 4. (aprilie).

Т. Сорин, **Применение флюидизации в процессах обжига в неорганической и цветной металлургии.**

Описываются схемы обжига пиритного сырья в кипящем слое и указываютея преимущества по сравнению со старыми типами многоэтажных печей, в связи с возможностью рекуперации реакционного тепла, повышения концентрации SO_2 в газе на 20 — 50 %, повышенным выходом использования содержимой в пиритах серы, возможностью использования бедных пиритов и пирротинов, содержащих 20 — 30 % S и применения меньших габаритов.

Д.К. 66.096.5:66.046.4:661.669.2/.8

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie).

Н. Мендельсон, Е. Пинковский и С. Пинтилие, **Соображения в связи с кинетикой статического обжига пирита,**

В статье рассматривается кинетика реакции обжига пирита. Дается интерпретация реакции окисления пиритов в зависимости от продолжительности реакции, температуры обжига, зернистости и толщины пиритного слоя. Авторы пытались сформулировать общее управнение обжига пиритов.

Д.К. 661.242.2:541.124

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie).

Ф. Готтард и Н. Рэус, **Испытание пленчатого испарителя,**

Авторы описывают результаты опытов испарения дибутилфталата в пленчатом испарителе. Соотношение между дебитом испарения и условиями работы получается, допуская диффузию паров через неконденсирующийся газ в турбулентной среде, от теплой пленки к холодной, непроницаемой дла данного газа.

Д.К. 542.48:66.063.726.641.42

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie).

Е. Рукенштейн и О. Смигелвский, **О процессе перемешивания (I),**

Предлагается экспериментальный метод исследования продольного перемешивания жидкости, через которую барботируется газ или проходят группы капель. Метод использует скоростную реакцию (нейтрализация HCl с NaOH) и состоит в определении фронта реакции во времени, причем наблюдения ведутся с помощью индикатора (фенолфталеина). На основе выведенного уравнения определяется значение коэффициента продольного перемешивания.

Д.К. 532.72:66.063

Revista de Chimie X, (1959), nr 4, (aprilie).

М. Кланг и А. Брынковяну, **Получение поверхностно-активных веществ окислением алканов перекисныии соединениями,**

Перекиси, полученные окислением узкой фракции керосина в особых условиях были сульфатированы бисульфитом натрия. Авторы исследовали отделение сульфатированного продукта от непрореагировавших углеводородов. Полученный продукт, смешанный с рядом кондиционинирующих агентов, обладает удовлетворительными поверхностно-активными свойствами.

Д.К. 661.185:661.729

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

И. Г. Попеску и М. Стэнчулеску, **Общие технико-экономические соображения о возможности производства мономера хлористого винила в РНР,**

Дается описание технологических процессов и сырьевой базы производства мономера хлористого виннла, причем приводится ряд сравнительных таблиц и графиков с наиболее важными технико-экономическими показателями, представляющими интерес для проектировщиков, технологов-производственников и экономистов. На основе приведенных данных выводятся заключения относительно наиболее подходящего промышленного способа в РНР.

Д К. 678.743:547.323.2:66.012

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie).

Н. П. Пенчев, **О новых методах микроопределения калия,**

В рамках кафедры аналитической химии Софийского университета разработаны два метода микроопределения калия.

Первый метод состоит в отделении калия в виде кобальтонитрита калия и натрия, в котором содержание кобальта определяется полярографически.

Второй метод основан на осаждении калия в виде комплексного соединения $K_3Bi(S_2O_3)$ и на спектрофотометрическом определении висмута.

Д.К. 546.32:545.83

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4 (aprilie).

KURZREFERATE

I. V. Robu: **Ueber die Kriterien der chromatographischen Trennung.**

Der Verfasser führt den Begriff „relative Verteilung" in die chromatographische Trennung ein, welcher der „relativen Flüchtigkeit" in der Fraktionierung der idealen Gemische gleichkommt.

Auf Grund dieses Trennungskriteriums wird eine Funktion abgeleitet welche die Zahl der theoretischen Gleichgewichte und den Koeffizienten der „relativen Verteilung" im Prozess der chromatographischen Trennung in Verbindung bringt. Auf Grund dieser Funktion, wird die Trennung durch Fraktionierung mit der Chromatographie verglichen.

D.K: 545.844

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

Th. Sorin: **Anwendung des Fliessbettprinzips in den Röstverfahren der anorganischen Chemie.**

Es wurden die technologischen Schemas de Wirbelschichtröstverfahrens von Pyriten beschrieben und deren Vorteile gegenüber den alten Mehretagenöfentypen hervorgehoben: Rückgewinnungsmöglichkeit für fie Reaktionswärme, 20 — 50 %-ige Erhöhung des SO_2-Gehaltes in den Gasen, erhöhte Ausbeuten des Schwefelgehaltes der Pyriten, Verarbeitungsmöglichkeit von armen Pyriten und Pyrrhotinen mit 20—30 % S, verminderte Ausmasse der Anlage.

D.K. 66.096.5:66.046.4:661:669.2/.8

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

N. Mendelsohn, E. Pinkovschi und S. Pintilie: **Betrachtungen über die Kinetik des statischen Röstens von Pyriten.**

Der Artikel enthält ein Studium der Reaktionskinetik des Pyritröstens. Es wird die Oxydationsreaktion der Pyriten in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, Rösttemperatur, Korngrösse und Dicke der Pyritschichte erörtert. Es wird versucht, eine allgemeine Gleichung für das Rösten von Pyriten zu formulieren.

D.K. 661.242.2:541.124

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

F. Gotthard und V. Reusz: **Experimentierung eines Filmverdampfers.**

Die Verfasser beschreiben die Ergebnisse, die sie bei der Experimentierung des Verdampfens von Dibuthylphtalat in einem Filmverdampfer erzielten. Die Beziehung zwischen der Verdampfungsmenge und den Arbeitsbedingungen ergibt sich unter der Annahme, dass die Dämpfe durch das nicht kondensierbare Gas in einem turbulenten Medium diffundieren und zwar vom heissen zum kalten Film, der dem Gas gegenüber undurchlässig ist.

D.K. 542.48:66.063.726.641.42

Revista de Chimie X, (1959), nr 4, (aprilie)

E. Ruckenstein und O. Smighelschi: **Uebe den Mischvorgang** (I).

Es wird eine Versuchsmethode zum Studium des Längenmischens einer Flüssigkeit, durch die Gasbullen oder Tropfen durchgelassen werden, angeführt. Die Methode benützt eine schnelle Reaktion (Neutralisierung von HCl mit NaOH) und gründet sich auf die Bestimmung des Standes einer Reaktionsfront, im Verlaufe der Zeit, welche mit Hilfe eines Indikatoren (Phenolphtalein) verfolgt werden kann. Auf Grund der bestimmten Gleichung wird der Wert des Längenmischkoeffizienten ermittelt.

D.K. 532 72:66.063

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

M. Klang und A. Brîncoveanu: **Erzeugung von oberflächenaktiven Substanzen durch Peroxydation von Alkanen.**

Die durch Oxydation einer engen Fraktion von Leichtpetroleum unter speziellen Bedingungen erhaltenen Peroxyde wurden mittels Natriumbisulfit sulfatisiert. Die Verfasser untersuchten die Trennung des sulfatisierten Produktes von den unreagierten Kohlenwasserstoffen. Das erhaltene Produkt, dem bestimmte Konditionierungsagenzien beigemischt wurden, besitzt sehr gute oberflächenaktive Eigenschaften.

D.K. 661.185:661.729

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

I. Gh. Popescu und N. Stănciulescu: **Allgemeine technisch-wirtschaftliche Betrachtungen über die Herstellungsmöglichkeiten von Monomervinylchlorid in der R.V.R..**

Die Verfasser geben eine Ubersicht der technologischen Prozesse und der Rohstoffbasis für die Erzeugung von Monomervinylchlorid, sowie eine Reihe von Vergleichstabellen und Diagrammen mit den wichtigsten technisch-wirtschaftlichen Kennziffern, welche Forscher, Projektanten, Technologen oder Oekonomisten interessieren.

Auf Grund dieser Angaben werden Schlüsse gezogen über das bestgeeignete grosstechnische Verfahren für die R.V.R.

D.K. 678.743:547.323.2:66.012

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

N. P. Penceff: **Einige neue Mikrobestimmungsmethoden für Kalium.**

Es wurden zwei Mikrobestimmungsmethoden für Kalium ausgearbeitet.

Die erste Methode isoliert das Kalium als Kalium-Natrium Cobaltinitrit, dessen Cobaltgehalt polarographisch bestimmt wird.

Die zweite Methode beruht auf das Fällen des Kaliums als Komplex $K_3[Bi(S_2O_3)]$ und die spektrophotometrische Bestimmung des Wismuths.

D.K. 546,32:5458.3

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

RÉSUMÉS

I. V. Robu: **Sur les critères de séparation par chromatographie.**

Par analogie avec la „volatilité relative" dans le fractionnement des mélanges idéaux, on introduit la notion de „répartition relative" dans la séparation par chromatographie. A partir de ce critère de séparation, on déduit une fonction qui donne la corrélation entre le nombre des équilibres théorétiques et le coefficient de „répartition relative" dans le procès de séparation par chromatographie. A l'aide de cette fonction, on compare la séparation par fractionnement et par chromatographie.

C.D. 545.844

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

Th. Sorin: **Application du principe de la fluidisation aux procédés de grillage de la chimie inorganique.**

On décrit des schémas de grillage des pyrites en couche fluidisée, en soulignant leurs avantages par rapport aux anciens types de fours poliétagés : possibilités de récuperation de la chaleur de réaction, accroissement de la concentration du SO_2 dans le gaz de 20—50%, meilleurs rendements d'utilisation du soufre contenu dans les pyrites, utilisation possible des pyrites pauvres et des pyrrothines avec 20—30% S, gabarits reduits de l'installation.

C.D. 66.096.5:66.046.4:661:66.2/.8

Revista de Chimie X, (1959), nr 4, (aprilie)

N. Mendelsohn, E. Pinkovschi et S. Pintilie: **Considérations sur la cinétique du grillage statique des pyrites.**

L'article présente une étude sur le cinétique des réactions de grillage des pyrites. On donne une interprétation de la réaction d'oxydation des pyrites en fonction de la durée de réaction, de la température de grillage, de la granulation et de l'épaisseur de la couche de pyrite. Les auteurs essayent de formuler une écuation générale pour le grillage des pyrites.

C.D. 661.242.2:551.124

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

F. Gotthard et V. Reusz: **Expérimentation d'un évaporateur à film.**

Les auteurs présentent les résultats obtenus dans l'évaporation du dibuthylphtalate dans un évaporateur à film. La relation entre le débit d'évaporation et les conditions opératoires s'obtient en admettant la diffusion des vapeurs à travers le gaz noncondensable — dans un milieu turbulent — du film chaud au film froid, qui est imperméable pour le gaz mentionné.

C.D. 542.48:66.063.726.641.42

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

E. Ruckenstein et O. Smighelschi: **Sur le procès de mélange (I).**

On propose une méthode expérimentelle pour l'étude du mélange longitudinal d'un liquide, à travers lequel on fait barboter un gaz ou qui est traversé par un ensamble de gouttes. La méthode utilise une reaction rapide (neutralisation de HCl avec NaOH) et consiste dans la détermination de la position d'un front de réaction en fonction du temps, observé à l'aide d'un indicateur (phénolphtaléine). L'équation obtenue permet d'établir la valeur du coéfficient longitudinal de mélange.

C.D. 532.72:66.063

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

M. Klang, et A. Brîncoveanu: **L'obtention des substances tensioactives par péroxydation des alcanes.**

Les péroxydes obtenus par l'oxydation d'une fraction étroite de pétrole lampant en conditions spéciales, ont été sulfatisés à l'aide du bisulfite de sodium. Les auteur ont étudié la séparation du produit sulfatisé des hydrocarbures nonréactionnées.

Le produit obtenu, mélangé avec certains agents de conditionnement, présente de bonnes qualités tensioactives.

C.D. 661.185:661.729

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

I. Gh. Popescu et N. Stănciulescu: **Considérations générales technico-économiques sur la possibilité de fabrication du chlorure de vinyle monomère dans la R.P.R.**

On présente les procès technologiques et la base de matières premières pour la fabrication du chlorure de vinyle monomère, ainsi qu'une série de tabelles comparatives et diagrammes contenant les indèxes technico-économiques les plus importants qui interessent les chercheurs, les projetants, les technologues ou les économistes.

A partir de ces données, on tire des conclusions sur le procédé industriel le plus indiqué pour la R.P.R.

C.D. 678.743:547.323.2:66.012

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

N. P. Penceff: **Quelques nouvelles méthodes de microdosage du potassium.**

On a élaboré deux méthodes pour le microdosage du potassium.

La première méthode consiste dans l'isolement du potassium sous forme du cobaltinitrite de potassium-sodium et le dosage polarographique du cobalt dans ce dernier.

La deuxième méthode se fonde sur la précipitation du potassium sous forme du complèxe $K_3[Bi(S_2O_3)]$, suivie par le dosage spéctrophotométrique du bismuth.

C.D. 546.32:545.83

Revista de Chimie X, (1959), nr 4, (aprilie)

SUMMARIES

I. V. Robu: **On the criterion of separation by chromatography.**

Analogous to the "relative volatility" in the fractioning of ideal mixtures, the author introduces the notion of „relative distribution" in the separation by chromatography. Based on this separation criterion, a function is derivated, which gives the relationship between the number of theoretical equilibriums and the coefficient of „relative distribution" in the separation process by chromatography. Based on this function, the author compared both separation processes — by fractionating and chromatography.

D.C. 545 844

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

Th. Sorin: **Utilisation of the fluidisation principle in the roasting processes of the inorganic chemistry.**

The author presents several technological schemas of pyrites roasting in fluidized layer, indicating the advantages of the last ones compared to the older types of multistoried furnaces: possibility of recovering the heat of reaction, increase of the SO_2—concentration of the gases for 20—50%, increase utilisation yields of the sulphur content of the pyrites, possibilities for the treatment of lowgrade pyrites and pyrrhotines with 20—30% S, reduces size of the plant

D.C. 66,096.5:66.046.4:661.669.2./8

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie).

N. Mendelsohn, E. Pinkovschi and S. Pintilie: **Considerations on the kinetics of the statie pyrite roasting.**

The article presents a study on the kinetics of the pyrite roasting reactions. An interpretation of the oxidation reaction of the pyrites is given, depending upon time the of reaction, roasting temperature, range of grain sizes and thickness of the pyrite layer. The authors tried to establish a general equation for the pyrite roasting.

D.C. 661.242.2:541.124

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

F. Gotthard and V. Reusz: **Testing a film evaporator.**

The authors present the results obtained by testing the evaporation of dibutyl phtalate in a film evaporator. The relationship between the evaporation rate and the operating conditions is given when supposing the diffusion of the vapours through the noncondensable gas in a turbulent medium, from the hot film to the cold one, which is non permeable to this gas.

D.C, 542.48:66.063.726.641.42

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

E. Ruckenstein and O. Smighelschi: **On the mixing process** (I).

The authors proposed an experimental method for the study of longitudinal mixing of a liquid, with a gas bubbling or drops passing through. The method uses a rapid reaction (neutralisation of HCl with NaOH) and consists in determining timely the position of a reaction front, which can be followed by aid of an indicator (phenolphtaleine). Based on the established equation, the value of the longitudinal mixing coefficient can be determined.

D.C. 532.72:66.063

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

M. Klang and A. Brîncoveanu: **Obtention of surface active substances by alcane peroxidation.**

The peroxides, obtained by oxidation of a small limit fraction of kerosene under special conditions, were submitted to sulfatisation with sodium bisulfite. The authors studied the separation of the sulfatized product from unreacted hydrocarbons.

The sulfatized product, mixed with some conditioning agents, presents remarquable surface-active properties.

D.C. 661.185:661.729

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

I. Gh. Popescu and N. Stănciulescu: **General technical-economic considerations on the possibilities of manufacturing monomer vinyl chloride in the R.P.R.**

The authors present the technological processes and raw material basis for the manufacture of monomer vinyl chloride and give some comparative tables and graphs with the most important technical-economic indexes, supposed to be interesting for searchers, projectants, plant technologists or economists.

Based on these data, conclusions are made on the most adequate commercial process for the R.P.R.

D.C. 678,743:547.323.2:66.012

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

N. P. Penceff: **Some new microdetermination methods for potassium.**

Two methods for the microdetermination of potassium were elaborated.

The first method consists in the separation of potassium as potassium-sodium cobaltinitrite, and polarographic determination of the cobalt content of the last.

The second method is based on the precipitation of potassium under the form of the complex $K_3[Bi(S_2O_3)]$ and the spectrophotometric determination of the bismuth content.

D.C, 546.32:545.83

Revista de Chimie X, (1959), nr. 4, (aprilie)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 4 APRILIE 1959

POSIBILITĂȚILE DE DEZVOLTARE ALE INDUSTRIEI CHIMICE DIN R. P. R.

Ing. dr. I. Moldovan

Datorită variatelor și totodată foarte utilelor produse ce se pot obține astăzi prin sinteză chimică, industria chimică a început să joace în ultimii ani un rol din ce în ce mai important în dezvoltarea economică a întregii omeniri. În acest sens, indicii de dezvoltare ai principalelor ramuri din industria chimică sovietică de-alungul septenalului constituie un exemplu foarte elocvent de ceea ce reprezintă astăzi chimia în ridicarea necontenită a nivelului de trai al oamenilor.

În țara noastră, ale cărei baze de materii prime variate calitativ și cantitativ permit o complexă valorificare chimică, — industria chimică trebuie să se dezvolte pe baza directivelor celui de-al doilea Congres al P.M.R. și a ședinței plenare a C.C. al P.M.R. din 26 — 28 noiembrie 1958, într-un ritm accelerat, ținînd seama de însemnătatea pe care o au noile fabrici și uzine chimice pentru dezvoltarea economică a țării și pentru ridicarea nivelului de viață al populației.

În anii ce urmează, pentru sporirea necontenită a producției agricole, industria chimică trebuie să pună la dispoziția agriculturii, an de an, cantități din ce în ce mai mari de îngrășăminte, de produse chimice contra dăunătorilor și de hormoni de creștere.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte azotoase, aceasta trebuie să fie realizată în condiții cît mai economice, pornind de la materiile prime cele mai ieftine; și în acest sens, pentru producția de amoniac va trebui să folosească în măsură cît mai largă gazele reziduale de rafinărie, după prelucrarea lor petrochimică pentru obținerea fracțiunilor valoroase, în paralel cu gazele naturale prelucrate și ele anterior pe linie petrochimică, astfel ca, în final, materiile prime necesare sintezei amoniacului destinat agriculturii să devină practic gratuite. Această reprofilare a industriei amoniacului va duce în final la înglobarea ei și deci a îngrășămintelor azotoase în cadrul marilor complexe petrochimice din care ar prelua, în mod economic, gazele reziduale după valorificarea fracțiunilor inferioare pe linia de polimeri, solvenți etc.

O dezvoltare susținută a industriei de amoniac implică o dezvoltare proporțională a industriei acidului azotic, pentru care instalațiile trebuie astfel concepute, încît să permită absorbția și oxidarea oxizilor de azot în cadrul acelorași coloane, realizîndu-se astfel, în paralel cu sporirea randamentelor, și importante economii în investițiile inițiale. Creșterea producției de acid azotic va permite asigurarea unei producții sporite de azotat de amoniu în paralel cu obținerea de cantități din ce în ce mai mari de îngrășăminte complexe de tipul nitrofosului și al supernitrofosfatului, prin atacul apatitei sau al fosforitelor cu acid azotic sau cu acid azotic și sulfuric, în proporții adecvate structurii solurilor noastre și specificului culturilor agricole.

Acestea vor completa, împreună cu superfosfatul simplu și superfosfatul concentrat, întreaga gamă de îngrășăminte, N, P, necesară țării, urmînd ca pentru terenurile afectate culturilor de plante industriale să se producă îngrășăminte mixte N-P-K, în proporții și cantități corespunzătoare obținerii unor culturi intensive de sfeclă de zahăr și de plante oleaginoase, utilizînd în acest scop și microîngrășămintele.

Dezvoltarea industriei de superfosfat va atrage după sine o dezvoltare proporțională a industriei acidului sulfuric, care implică la rîndul ei o verificare complexă a sulfurilor metalice cu sporiri însemnate în producția de metale neferoase.

Dar, pentru dezvoltarea agriculturii, îngrășămintele minerale nu constituie decît una din categoriile de produse pe care industria chimică trebuie să le pună la dispoziție. În afară de acestea, industria chimică va trebui să producă cantități din ce în ce mai mari de insecticide, ierbicide, raticide, fungicide, pe bază de clor sau de fosfor, care implică, la rîndul lor, o dezvoltare puternică a industriei clorosodice, pentru care țara noastră dispune de cantități de materii prime practic nelimitate.

O altă categorie de produse necesare agriculturii, și care se profilează din ce în ce mai mult în tehnica mondială ca produse de mare eficacitate biologică și economică, o constituie stimulatorii de creștere. Obținerea și punerea la dispoziția agriculturii a unor astfel de produse care să ducă la o mai rapidă dezvoltare a plantelor, la o mai scurtă perioadă de coacere a fructelor, la o mărire a conținutului în zaharuri al sfeclei sau chiar la obținerea a două recolte pe an în loc de una singură în anumite cazuri — și acidul giberelic este un exemplu din acest punct de vedere — constituie o sarcină de viitor de cea mai mare importanță pentru industria chimică din țara noastră.

În ramura chimiei organice, industria chimică din țara noastră va trebui să-și dezvolte intens capacitatea de producție a fibrelor chimice, valorificînd pe de o parte imensele cantități de stuf pentru fabricarea de fibre artificiale de tipul triacetatului de celuloză și, pe de altă parte, numeroasele produse pe care le pune la dispoziție industria petrochimică pentru obținerea de fibre sintetice de tip poliamidic, poliesteri, alcool polivinilic, policlorură de vinil și altele care implică o puternică industrie pentru fabricarea acidului cianhidric și a acrilonitrilului, a derivaților benzenului, toluenului și xilenului, a acetilenei și a derivaților ei, a glicolilor etc.

Fabricarea, în condiții economice, a tuturor acestor produse, în paralel cu cele necesare maselor plastice și cauciucurilor sintetice, impune, așa cum de altfel se petrece și în Uniunea Sovietică o reprofilare a actualelor tehnologii de prelucrare a țițeiului, pentru a obține în principal cantități din ce în ce mai mari de fracțiuni C_2—C_5 și de fracțiuni aromatice mult mai valoroase decît combustibilii și lubrifianții obținuți pînă acum. Această reprofilare va permite realizarea unor capacități de producție mai economice pentru principalii intermediari alifatici și aromatici care, fiind produși pe o scară mai mare, vor asigura o largă gamă de polimeri. Astfel, pe linia cauciucurilor sintetice, în afara cauciucului butadienă-metil-stiren, se va putea fabrica cauciuc de tipul butadienă-stiren, butadienă-nitrilacrilic, cauciucuri speciale, prin valorificarea izobutilenei excedentare din gazele petrolifere, precum și cauciucuri înlocuitoare de cauciuc natural pe bază de izopren. Această extindere implică crearea unei mari rețele de noi rafinării moderne, profilate pe petrochimie, crearea unei industrii puternice de produse auxiliare pentru

prelucrarea cauciucului (antioxidanți, catalizatori și accelleratori de polimerizare), precum și crearea unei capacități de producție corespunzătoare pentru fabricarea anvelopelor auto. Acestea din urmă impun la rîndul lor dezvoltarea fabricării negrului de fum activ și superactiv granulat, pe de o parte, precum și a fabricării de rețele de supercord și cord, pe bază de fibre chimice, pe de altă parte.

Industria de mase plastice care pornește tot de la produse petrochimice va trebui să satisfacă în anii ce urmează, în măsură din ce în ce mai mare, atît nevoile populației în ceea ce privește producția bunurilor de larg consum și producția de ambalaje, cît și nevoile industriei, atît a celei constructoare de mașini, cît și a celei electrotehnice, masele plastice înlocuind acum din ce în ce mai mult o serie de materiale costisitoare, cum ar fi, de pildă, metalele neferoase.

De asemenea, în anii ce vor urma, masele plastice vor pătrunde din ce în ce mai mult ca materiale de construcție, atît în construcții civile, cît și în cele industriale, înlocuind cu succes atît lemnul, cimentul, cărămizile și faianța, cît și articolele sanitare confecționate pînă acum din alamă, fontă, oțel etc.

Un rol important va trebui să-l ocupe masele plastice în dezvoltarea agriculturii, atît prin prețul extrem de redus al conductelor de irigații, confecționate din mase plastice armate cu țesături de sticlă, cît și prin construcția de sere și alte construcții agricole sezoniere, în care acestea duc la o importantă reducere a investițiilor. De asemenea, ele vor fi folosite în anumite condiții la ameliorarea proprietăților solurilor agricole, experiența Uniunii Sovietice fiind foarte elocventă în acest domeniu.

În afara extinderii actuale a producției de rășini termorigide de tipul fenoplastelor și ureoplastelor, o mare dezvoltare o vor lua rășinile epoxidice, rășinile acrilonitrilice, precum și produsele stratifiate armate cu țesături de sticlă, care vor înlocui în mare măsură lemnul și metalele în confecționarea de carcase și de alte obiecte pentru mașini-unelte și bunuri de larg consum. Această dezvoltare va antrena după sine dezvoltarea unei industrii de țesături de sticlă, a unei industrii de coloranți, de plastifianți și de solvenți, în paralel cu cea de prelucrare a maselor plastice la produse finite, pentru care sectorul metalurgic va trebui să fabrice prese, mașini de extrudere, valțuri, calandre și alte utilaje, precum și o foarte variată gamă de matrițe.

Pe linia rășinilor termoplastice, o pondere importantă o va ocupa producția de polietilenă, de polipropilenă și de copolimeri, în afară de rășinile vinilice pentru a căror producție există suficientă experiență pentru a se asigura o producție de masă, în condiții foarte economice. Valorificarea în acest sens a acidului clorhidric rezidual, provenit din clorurările substitutive organice, pe linia adiției acestuia la acetilenă, constituie o foarte economică valorificare a clorului ce va trebui produs tot în cadrul marilor complexe petrochimice.

De altfel, în cadrul unor asemenea unități în care clorul va fi mult mai solicitat decît hidroxidul de sodiu, excedentul în acest ultim produs va putea fi valorificat pe linia carbonatării, prin folosirea bioxidului de carbon din gazele de ardere.

O altă ramură a industriei chimice ce va trebui puternic dezvoltată datorită multiplelor materii prime, ce vor rezulta în industria petrochimică, o constituie industria de medicamente.

În afara extinderii valorificării florei indigene prin descoperirea, obținerea și folosirea unor noi principii active, și în afara lărgirii industriei de biosinteză pentru acoperirea actualului sortiment de antibiotice antibacteriene ca, eritromicina și tetraciclina, cu antibiotice antifungice, cu vitamine din grupul vitaminelor B și cu hormoni de creștere pentru agricultură, industria de medicamente trebuie să dezvolte o puternică producție de medicamente de sinteză care să acopere nu numai necesarul țării, ci să creeze și importante disponibilități de export, practica dovedind că în țările cu o puternică industrie de sinteză organică, producția de medicamente destinate exportului aduce importante avantaje economice națiunii respective.

În dezvoltarea industriei de medicamente de sinteză trebuie create linii tehnologice speciale pentru produsele de mare tonaj și care se mai importă încă, cum ar fi amidopirina, vitamina C și altele și pentru care dispunem de materii prime indigene în cantități și la prețuri de revenire corespunzătoare, nu numai unei renunțări la importul acestora, ci în condițiile unui export avantajos. Pentru produsele de mic tonaj, a căror varietate este mare și a căror eficacitate terapeutică se perimează în timp scurt, datorită apariției de derivați mai activi, vor trebui create cît mai multe stații universale de producție, care să permită pe de o parte o mai judicioasă și mai economică utilizare a utilajelor, iar pe de altă parte să scurteze sensibil durata de punere în producție a noilor produse.

În paralel cu dezvoltarea producției de substanțe medicamentoase, va trebui să se lărgească și numărul formelor galenice pentru administrarea lor, folosindu-se în acest scop utilaje și instalații complet automatizate pentru condiționare.

Pe linia lărgirii continue a sortimentelor, industria de medicamente va trebui să dezvolte și producția de medicamente de uz veterinar, contribuind astfel la sporirea șeptelului.

O altă ramură a industriei chimice organice care urmează a cunoaște o importantă dezvoltare este industria detergenților, care constituie de fapt cea mai tînără ramură a chimiei organice din țara noastră. În afara unei producții de masă de produse de tip alchilarilsulfonici, se va dezvolta în acest scop și industria sărurilor de fosfor și a produselor auxiliare.

* * *

O cît de sumară enumerare a principalelor direcții de dezvoltare a industriei chimice din țara noastră, pentru ca aceasta să asigure dezvoltarea armonioasă și rapidă a întregii economii naționale, implică o serie de măsuri tehnico-organizatorice și în alte sectoare ale industriei grele din țara noastră.

Astfel, industria metalurgică trebuie să asigure o producție mereu crescîndă de utilaje chimice din materialele cele mai adecvate tehnologiilor cărora le sînt destinate, punînd un accent deosebit pe obținerea de oțeluri speciale și de alte aliaje sau metale apte să reziste condițiilor severe de coroziune la care sînt supuse în general utilajele chimice. În paralel, industria constructoare de mașini va trebui să producă în cantități mereu crescînde mașini și dispozitive pentru aplicarea în agricultură a întregii game de produse pe care industria chimică le pune la dispoziția acesteia. Aceeași industrie, împreună cu industria electrotehnică, va trebui să treacă la producția în serie a dispozitivelor de mecanizare și automatizare a noilor uzine chimice, a căror eficiență economică depinde în mare măsură de folosirea pe scară cît mai largă a unor astfel de dispozitive.

Pentru construcția de utilaje și instalații chimice trebuie lărgită actuala gamă de materiale, prin folosirea pe scară cît mai largă a maselor plastice și a rășinilor sintetice în condiții adecvate și prin întrebuințarea unor aliaje noi și a unor mijloace de protecție de suprafață, care să prelungească cît mai mult durata de utilizare a utilajelor.

Sarcini importante revin în dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, cadrelor de cercetare din domeniul chimiei. Colectivelor de cercetare din cadrul Academiei R.P.R. le revine astfel sarcina efectuării de cercetări fundamentale în vederea stabilirii mecanismelor de reacție, a găsirii de noi catalizatori și de noi procedee originale ce pot duce la îmbunătățirea actualelor tehnologii de fabricație cunoscute pentru produsele ce se vor fabrica în anii ce urmează. Cadrelor de cercetători din institutele departamentale de cercetări le revine sarcina elaborării unor procese tehnologice foarte bine studiate și complexe, la nivelul tehnicii mondiale, cu indici tehnico-economici cel puțin egali cu cei realizați în străinătate, în condițiile specifice țării noastre, și cu o valorificare reciprocă între seriile de fabricație, cît mai complexă a tuturor subproduselor, astfel ca prețul de cost al produselor finite realizate să fie minim. Ele trebuie să elaboreze din timp toate lucrările de cercetare necesare proiectării și să le pună la dispoziția acesteia, astfel ca proiectanții să poată trece cît mai repede la elaborarea proceselor de execuție, iar tehnicienii noilor uzine să scurteze la minimum așa-numita perioadă de probe tehnologice, durata acestor probe fiind în ultimă analiză un indiciu asupra calității cercetării.

Un rol și mai important revine proiectanților care trebuie să studieze, înainte de definitivarea oricărei soluții, capacitatea minimă economică de producție, tehnologia optimă

condițiilor țării noastre și prețul de revenire al produsului finit folosind în proiectare soluțiile cele mai economice, utilajele de cea mai mare eficacitate, precum și mijloacele cele mai moderne de mecanizare și automatizare, știind că, în final, în funcție de soluțiile alese de către aceștia, depinde, în ultimă analiză, întreaga economicitate a producției noilor uzine chimice care se vor construi.

Datorită complexității din ce în ce mai mari pe care o implică o industrie chimică modernă, în care nu mai poate fi vorba de fabrici izolate pentru unul sau două produse, ci de combinate complexe în care se valorifică reciproc zeci și chiar sute de materii prime și substanțe intermediare în tonaje de masă, alegerea amplasamentelor celor mai potrivite pentru noile unități trebuie să se facă din timp și cu mare atenție; costul investițiilor auxiliare secțiilor de fabricație propriu-zise, depinzînd în mare măsură de aceasta. Industria chimică modernă este o consumatoare mare de apă, abur, energie electrică și vehiculează cantități mari de materii prime și de produse finite care necesită căi multiple de acces, așa încît alegerea unor astfel de terenuri constituie o problemă de cea mai mare importanță, care necesită o analiză economică tot atît de amănunțită ca și cea legată de alegerea soluției tehnologice.

Organele de planificare și de coordonare a întregii activități de dezvoltare a industriei chimice trebuie să aigure o foarte echilibrată dezvoltare a tuturor ramurilor acestei industrii, tocmai datorită strînsei și complexei interdependențe ce există în fabricarea economică a produselor chimice, luînd astfel de măsuri din timp, încît profilarea definitivă a noilor unități să se facă mult înaintea întocmirii proiectelor de execuție, iar declanșarea lucrărilor de pe șantiere să înceapă după elaborarea completă a documentației de proiectare, experiența de pînă acum dovedind că proiectarea pe parcurs sau profilarea „în mers" duc de cele mai multe ori la soluții greșite și neeconomice.

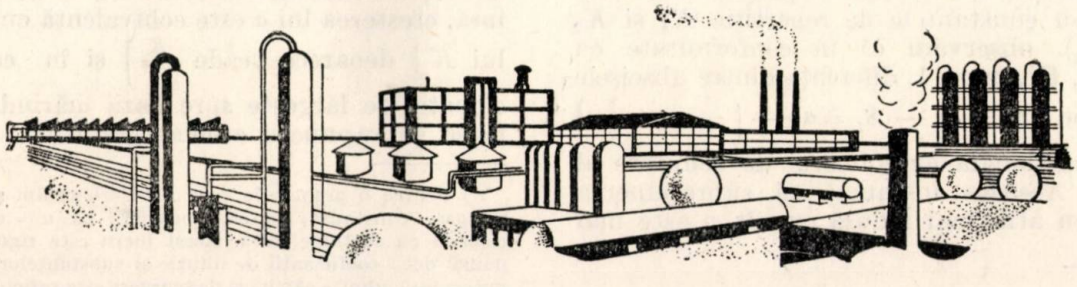
Un rol important în dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, în perspectivă, revine cadrelor didactice din învățămîntul mediu și superior de specialitate, care trebuie să formeze tehnicieni și ingineri foarte bine pregătiți și cu un înalt simț de răspundere. În acest sens, în special în pregătirea viitorilor ingineri chimiști, considerăm că trebuie revizuită actuala formă de pregătire, punîndu-se un accent deosebit pe formarea de ingineri tehnologi, la care studiul fizico-chimic al operațiilor fundamentale, precum și studiul proceselor fundamentale de sinteză, trebuie să devină o preocupare importantă. De asemenea, trebuie lărgită sfera de cunoștințe actuale fizico-mecanice ale viitorilor ingineri chimiști, întrucît actuala tehnologie modernă pentru fabricarea majorității produselor chimice implică condiții noi, mult mai complexe decît vechile tehnologii folosite pînă acum.

Revistei de Chimie, prin studiile, notele și referatele pe care le publică, îi revine ca sarcină principală să dețină un rol activ într-o cît mai justă directivare a dezvoltării industriei chimice din țara noastră, atît pe linie tehnologică, cît și economică.

Inginerii și tehnicienii din industria noastră chimică, cercurile ASIT din întreprinderi și institute, trebuie să se preocupe în mod cît mai intens de problemele concrete ale producției, studiind și găsind soluțiile cele mai potrivite pentru realizarea producției în condiții cît mai economice.

Prin existența importantei baze de materii prime de care dispunem și prin sprijinul pe care Partidul și Guvernul Republicii Populare Romîne îl acordă industriei chimice, ni s-au creat toate condițiile unei dezvoltări impetuoase a producției de produse chimice, atît calitativ, cît și cantitativ, pentru a ajunge în situația satisfacerii cît mai depline a nevoilor oamenilor muncii, cu alimente, îmbrăcăminte, medicamente, bunuri de larg consum, în cantități din ce în ce mai mari. Depinde numai de noi, cei din sectorul chimic, fiecare la locul său de muncă, de perseverența și de judiciozitatea cu care vom munci, pentru ca să transpunem în viață aceste măreție perspective. Și în acest sens, oamenii muncii din industria chimică au primit cu deosebită satisfacție informarea făcută de tov. Gh. Gheorghiu-Dej cu prilejul expunerii cu privire la lucrările celui de-al XXI-lea Congres extraordinar al P.C.U.S., prin care a anunțat că recent Biroul politic al C.C. al P.M.R. a dezbătut propunerile cu privire la elaborarea, unui plan de perspectivă a dezvoltării economiei naționale, hotărînd să intensifice lucrările pentru întocmirea unei schițe de program pe o perioadă de 15 ani, pentru prima etapă a acestui program (1960—1965), proiectul urmînd să fie dezbătut pe larg de oamenii muncii și apoi supus aprobării celui de-al treilea Congres al P.M.R.

Acest proiect este așteptat cu viu interes de către muncitorii, inginerii și tehnicienii din industria chimică care vor analiza în mod amănunțit noile sarcini ce revin sectorului nostru pentru asigurarea satisfacerii într-o măsură tot mai mare a cerințelor materiale și culturale ale oamenilor muncii.



ASUPRA CRITERIULUI DE SEPARARE PRIN CROMATOGRAFIE

Prof. I. V. Robu

Cunoaşterea relaţiei funcţionale dintre variabilele unui proces de separare prezintă nu numai interes teoretic, dar este şi de utilitate practică, deoarece pe baza acesteia se pot face previziuni în legătură cu separarea dorită. După cum se ştie, relaţia dintre parametrii procesului de fracţionare lichid-vapori a constituit o preocupare pentru mulţi cercetători, relaţiile teoretice deduse pentru binarul ideal fiind relativ simple. Stabilirea unor relaţii analoge şi pentru procesul de separare prin cromatografie şi compararea acestora cu relaţiile din procesul de fracţionare prezintă un interes deosebit, dat fiind că în tehnica cromatografiei se pot realiza, cu mijloace simple, unităţi de separare cu un număr de echilibre teoretice de mai multe mii. Analiza sumară a procesului arată că o astfel de relaţie trebuie să exprime interdependenţa variabilelor fundamentale ale procesului cromatografic : constanta de repartiţie a componenţilor între faze, numărul de echilibre, puritatea şi gradul de recuperare a componenţilor, precum şi concentraţia acestora în soluţia iniţială, adică — mai puţin raţia de reflux — aceiaşi parametri pe care îi întîlnim şi în fracţionarea lichid-vapori.

Pe baza relaţiilor deduse în nota 4 *), vom încerca să stabilim şi pentru procesul de cromatografie expresia matematică a dependenţei dintre parametri, precum şi criteriul separabilităţii componenţilor cu coeficient constant de repartiţie între faze (soluţii diluate).

Aspectul calitativ şi cantitativ al separabilităţii prin cromatografie

De la prima vedere apare drept criteriu al separabilităţii poziţia relativă a cromatogramelor substanţelor de separat ; astfel, cromatogramele care nu se întretaie decît la valori mici ale ordonatei, adică cele la care distanţa dintre abscisele maximelor este mare, indică o separare înaintată (fig. 1).

Dacă considerăm ecuaţia cromatogramei cu eluţie (ecuaţia 7, IV, nota 4) pentru doi componenţi cu constantele de repartiţie K_1 şi K_2 ($K_1 > K_2$), observăm că în conformitate cu ecuaţia 5, IV, nota 1, diferenţa dintre abscisele maximelor $\Delta = S_2 - S_1 = ap - \left(\frac{1}{K_2} - \frac{1}{K_1}\right)$ este proporţională cu numărul de echilibre al coloanei. Aceasta înseamnă că suprapunerea lor este cu atît mai redusă cu cît p este mai mare **). Ca efect negativ, observăm însă că, cu creşterea lui p clopotul se lărgeşte spre bază. Aceasta se oglindeşte în cromatogramele din fig. 1, calculate din ecuaţia 5, IV, pentru $a = 1$, $K = 1$ şi $K = 2$, iar $p = 4$, 20, 100.

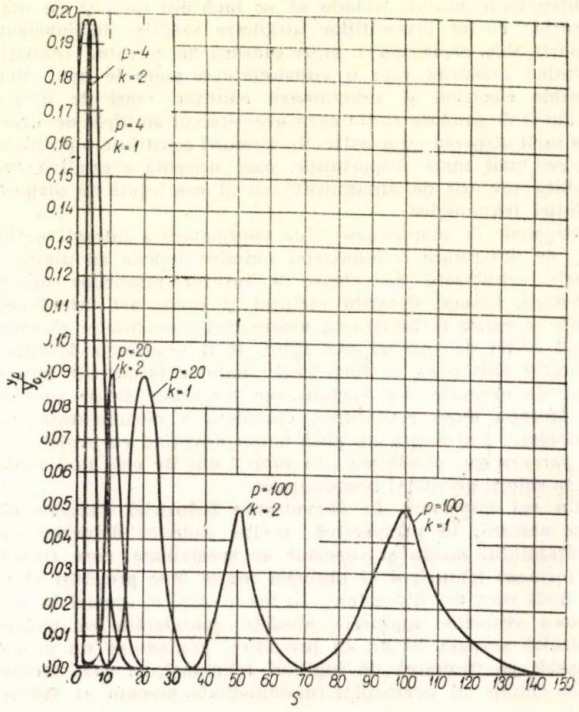


Fig. 1.

Dacă în ecuaţia lui Δ punem K_2 = constant, observăm că Δ şi deci separabilitatea, ar creşte cu K_1. Creşterea lui Δ depinde însă şi de valoarea iniţială a lui K_2 şi se poate arăta că dacă K_2 este mic, creşterea procentuală a lui Δ este mai mică decît dacă K_2 este mare.

Tot din $\Delta = ap\left(\frac{1}{K_2} - \frac{1}{K_1}\right)$ reiese că dacă p, K_1, K_2 sînt date, Δ creşte cu a, adică cu cantitatea de adsorbant per un echilibru teoretic ; rezultă din aceasta că separabilitatea ar creşte cu diametrul coloanei. Pe de altă parte însă, creşterea lui a este echivalentă cu scăderea lui K (deoarece scade $\frac{K}{a}$) şi în consecinţă clopotul se lărgeşte spre bază mărind posibilitatea suprapunerii cromatogramelor.

*) „*Asupra mecanismului cromatografiei*", Revista de Chimie, nr. 4, 1958.

**) Pentru o granulaţie dată a adsorbantului şi viteză de scurgere constantă, putem considera că a = constant la coloana cu secţiune dată. Acest lucru este riguros valabil numai dacă coeficienţii de difuzie ai substanţelor sînt egali ; putem însă admite că viteza de scurgere este suficient de mică, încît pe înălţimea corespunzătoare lui a echilibrul este atins şi pentru substanţa cu cel mai mic coeficient de difuzie.

Aceasta se vede din fig. 2 ($p = 100$; $p = 1$) în care :

a) $K = 2$; $a = 1$;
b) $K = 1$; $a = 1$;
c) $K = 1$; $a = 2$.

Pentru $K = 2$ și $a = 2$, cromatograma este tot cea de la b, deoarece și în acest caz $\frac{K}{a} = 1$. În primul caz ($a = 1$) separarea este redată de cromatogramele a și b, iar în al doilea caz

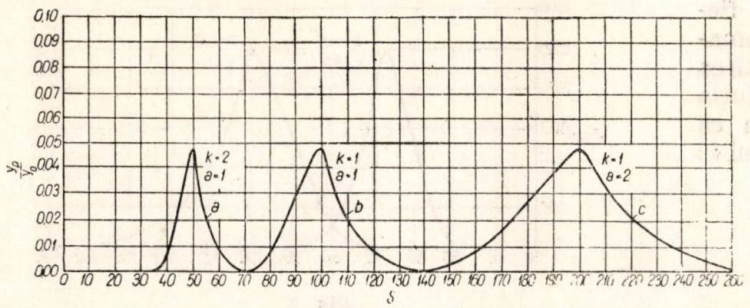


Fig. 2.

($a = 2$) de cromatogramele b și c și după cum se vede, creșterea lui Δ între b și c este compensată prin lărgirea la bază a cromatogramei c.

Se deduce din aceasta că masa de adsorbant dintr-un echilibru teoretic nu influențează separabilitatea într-un singur sens. De așteptat ar fi ca aceasta să nu influențeze deloc separabilitatea, fapt care reiese și din considerațiile cantitative de mai jos.

În teoria fracționării binarului ideal, criteriul separabilității este volatilitatea relativă α, care poate fi exprimată prin relația : $\alpha = \frac{y_1'}{y_2''} / \frac{x_1'}{x_2''}$ (y_1', y_2'', respectiv x_1', x_2'' sînt concentrațiile în faza de vapori, respectiv în faza lichidă la echilibru). Dacă fixăm compoziția x_f a amestecului supus fracționării, precum și compoziția x_p și x_b a produsului din vîrful și baza coloanei *) parametrii procesului sînt numai volatilitatea relativă **), numărul de echilibre p și rația de reflux R. Expresia cea mai simplă a funcției $f(\alpha, p, R)$ este ecuația Fenske [1], care, pentru $R = \infty$, ia forma $F(\alpha, p) = 0$, anume : $\alpha^{(p+1)} =$ constant.

Dacă R este finit, funcția $f(\alpha, p, R)$ dedusă [2] și redată în [3] este mai complicată, totuși la $R =$ constant, $f(\alpha, p)$ se rezolvă ușor în p.

Faptul că în procesul cromatografic nu găsim un parametru echivalent rației de reflux și că în fracționare la $R =$ constant sau la $R = \infty$ avem o singură variabilă independentă (α sau p), pe de altă parte, faptul că ambele procese au la bază transferul de masă dintr-o fază în altă fază în conformitate cu legile echilibrului, induce ipoteza că și în cromatografie, în condițiile stipulate, avem o singură variabilă independentă.

Analogia dintre cele două procese merge mai departe :

Dacă scriem relațiile de echilibru pentru sistemul binar ideal sub forma :

$$y_1' = k_1' x_1' ; \qquad y_2'' = k_2'' x_2'',$$

în care k_1' și k_2'' sînt constantele de echilibru (variabile cu temperatura) ale componenților ***), prin împărțire obținem :

$$\frac{y_1'}{y_2''} = \frac{k_1'}{k_2''} \frac{x_1'}{x_2''}.$$

Prin comparație cu expresia lui α de mai sus, reiese evident că $\alpha = \frac{k_1'}{k_2''}$, adică volatilitatea relativă este raportul constantelor de echilibru, care de fapt sînt tot coeficienți de repartiție a componenților în cele două faze.

În cromatografie, expresiile de mai sus se vor scrie :

$$y_1 = k_1 x_1 ;$$
$$y_2 = k_2 x_2.$$

de unde prin împărțire :

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{k_1}{k_2} \frac{x_1}{x_2}.$$

Observăm că atît $\frac{y_1'}{y_2''}$ cît și $\frac{y_1}{y_2}$ etc. sînt raporte de masă, încît sensul fizic al raportului $\frac{k_1}{k_2}$ este același cu al raportului $\frac{k_1'}{k_2''}$.

În consecință, $\frac{k_1}{k_2}$ este echivalent volatilității relative α și va avea același rol în cromatografie, constituind și aici criteriul separabilității componenților ; din acest motiv, raportul $\frac{k_1}{k_2}$ ar putea fi numit *coeficient de repartiție* (*distribuție relativă*) și notat tot cu α.

Cealaltă variabilă în procesul cromatografiei este evident numărul p de echilibre teoretice al coloanei.

Deducerea relației $f(\alpha, p)$ în cromatografie

Expresiile matematice deduse pentru diferitele faze ale cromatografiei unui singur component pot fi aplicate și altor componenți care

*) Prin aceasta s-a fixat implicit și gradul de recuperare a componentului în produsul din vîrful coloanei.

**) Chiar pentru un binar dat, α variază cu presiunea din coloana de fracționare.

***) În cazul idealității ambelor faze, $k_1' = \frac{P_1}{\pi}$ și $k_2'' = \frac{P_2}{\pi}$, P_1, P_2 fiind presiunile de vapori, iar π presiunea pe sistem.

s-ar găsi în soluția supusă, dacă concentrația fiecărui component dintr-o fază este o funcție univocă a concentrației în cealaltă fază.

În cazul cînd substanțele sînt absorbite pe centre active de diferite feluri sau dacă ele nu ocupă decît o parte din suprafața absorbantului, *cum este cazul la soluțiile diluate de care ne ocupăm*, este de așteptat ca fiecare component să urmeze, independent de ceilalți componenți, legile transferului dintr-o fază în alta, stabilite mai sus (nota I).

În asemenea condiții vom putea aplica fiecărui component (solut) relația de bază a cromatogramei (ecuația 4, IV), obținînd tot atîtea cromatograme cîte substanțe conține soluția supusă separării. În consecință vom avea ca expresie a cromatogramei pentru componentul i :

$$y_{pi} = \frac{y_{0i}}{p!}\left(\frac{k_i S}{a}\right)^p \cdot e^{-\frac{k_i S}{a}}$$

(ecuația 4, IV, din nota 4).

Ținînd seama de faptul că pentru o coloană dată a, p și S sînt aceleași pentru toți componenții, rezultă, din ecuația (4, IV), că forma cromatogramei substanței i depinde *exclusiv* de valoarea constantei k_1, concentrația y_{0i} în soluția inițială avînd drept efect numai deplasarea în sus sau în jos a cromatogramei (reamintim că a reprezintă grame adsorbant sau fază staționară per un echilibru teoretic, S reprezintă grame solvent purtător ieșite din ultimul echilibru p al coloanei, iar y_{pi} este concentrația componentului i la ieșirea din coloană).

Să considerăm cromatogramele componenților 1 și 2 cu constantele de repartiție k_1 și k_2 și fie y_{01}, y_{02} concentrația inițială a componenților în soluția cu care s-a încărcat banda de fixare. Conform ecuației (6, IV) din nota 1, maximele cromatogramelor au ca ordonată valoarea $\frac{y_{01}}{\sqrt{2\pi p}}$, respectiv $\frac{y_{02}}{\sqrt{2\pi p}}$, iar cromatogramele se întretaie la concentrația $y_{p1} = y_{p2}$. Dacă luăm drept criteriu de puritate raportul $\frac{y_{p1}}{y_{p1\,max}} = \varepsilon$, în care ε este de ordinul $10^{-1} - 10^{-3}$, se vede din fig. 3 că dacă vasul de colectare se schimbă la valoarea lui S_{int} corespunzătoare punctului de intersecție al cromatogramelor, soluție colectată va conține numai o mică cantitate din componentul 2.

Dacă la aceeași concentrație a componenților în faza staționară, concentrația componentului 1 în faza lichidă este mai mare decît a componentului 2, evident $k_1 > k_2$ și deci componentul colectat întîi va fi componentul 1; cantitatea colectată din acest component corespunde suprafeței de sub curba k_1, iar aceea a componentului 2 suprafeței de sub curba k_2, la orice valoare a lui „S".

Cu toate că ε nu reprezintă direct gradul de puritate și de recuperare al unui component, se poate totuși aprecia că la $\varepsilon < 10^{-1}$ componentul este recuperat practic integral și în stare pură.

Astfel, reprezentînd cromatogramele pentru $p = 100$ și $k = 1{,}5$, respectiv $k = 1$ (fig. 3), obținem $S_{int} = 82$ și $\varepsilon \frac{y_{p1}}{y_{p\,max}} = 10^{-1}$; făcînd raportul suprafețelor de sub curba $k = 1$ și $k = 1{,}5$ pînă la $S = S_{int} = 82$, găsim valoarea 0,024, ceea ce corespunde unei purități de

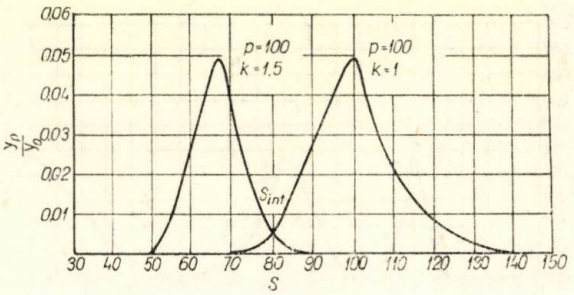


Fig. 3.

97,6% pentru componentul 1. După cum se vede din figură, puritatea componentului 2 va fi chiar mai mare. Dacă $\varepsilon < 10^{-1}$, evident că separarea este mai înaintată.

Pe baza criteriului de puritate de mai sus se poate stabili relația $f(\alpha, p) = 0$ și pentru cromatografie.

Conform ecuației (4, IV) din nota 4, la intersecția cromatogramelor componenților 1 și 2, vom avea :

$$\frac{y_{01}}{p!}\left(\frac{k_1 S}{a}\right) p \cdot e^{-\frac{k_1 S}{a}} = \frac{y_{02}}{p!}\left(\frac{k_2 S}{a}\right) p \cdot e^{-\frac{k_2 S}{a}}, \quad (1)$$

de aici :

$$\frac{y_{01}}{y_{02}}\left(\frac{k_1}{k_2}\right) p \cdot e\,(k_2 - k_1)\,\frac{S}{a} = 1.$$

Rezolvînd în $\frac{S}{a}$ obținem :

$$\frac{S}{a} = \frac{\log \frac{y_{01}}{y_{02}} + p \log \frac{k_1}{k_2}}{(k_1 - k_2)\log e}. \quad (2)$$

Prin înmulțirea cu k_2 în stînga și dreapta :

$$\frac{k_2 S}{a} = \frac{\log \frac{y_{01}}{y_{02}} + p \log \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{k_1}{k_2} - 1\right)\log e}.$$

Înlocuind raportul $\frac{k_2 S}{a}$ în ecuația cromatogramei componentului 2 :

$$y_{p2} = \frac{x_{02}}{p!}\left(\frac{k_2 S}{a}\right) p \cdot e^{-\frac{k_2 S}{a}},$$

obținem :

$$y_{p2} = \frac{y_{02}}{p!}\left[\frac{\log\frac{y_{01}}{y_{02}} + p\log\frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{k_1}{k_2}-1\right)\log e}\right]^p \cdot e^{-\frac{\log\frac{y_{01}}{y_{02}}+p\log\frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{k_1}{k_2}-1\right)\log e}} \quad (3)$$

Făcînd uz de expresia Stirling : $p! = p^p - e^{-p}\sqrt{2\pi p}$ și notînd $\frac{k_1}{k_2} = \alpha$, relația de mai sus devine :

$$y_{p2} = y_{02}\left[\frac{\frac{1}{p}\log\frac{y_{01}}{y_{02}} + \log\alpha}{(\alpha-1)\log e} \cdot e^{1-\frac{\frac{1}{p}\log\frac{y_{01}}{y_{02}}+\log\alpha}{(\alpha-1)\log e}}\right]^p \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi p}} \cdot$$

Dacă concentrațiile componenților în soluția supusă separării sînt egale *) ($y_{01} = y_{02}$), expresia de mai sus ia forma :

$$y_{p2} = \frac{y_{02}}{\sqrt{2\pi p}}\left[\frac{\log\alpha}{(\alpha-1)\log e} \cdot e^{1-\frac{\log\alpha}{(\alpha-1)\log e}}\right]^p \quad (4)$$

Dar, în conformitate cu criteriul de puritate, dacă $y_{01} = y_{02}$, vom avea și $\frac{y_{p2}}{y_{p2\,max}} = \varepsilon$, adică :

$$y_{p2} = \varepsilon \cdot \frac{y_{02}}{\sqrt{2\pi p}} \cdot$$

Înlocuind pe y_{p2} în relația dedusă mai sus, obținem finalmente funcția $f(\alpha, p) = 0$ sub forma :

$$\varepsilon = \left[\frac{\log\alpha}{(\alpha-1)\log e} \cdot e^{1-\frac{\log\alpha}{(\alpha-1)\log e}}\right]^p \quad (5)$$

Această expresie este reprezentată în coordonate logaritmice în fig. 4, pentru $\varepsilon = 10^{-1}$, 10^{-2}, 10^{-3} și $\alpha = 1 - 100$. Pentru comparație, tot în fig. 4 este redată și funcția $f(\alpha, p, R) = 0$ la $R = \infty$ și $R = 2{,}5$ **).

Se vede din fig. 4 că la $R = \infty$ separarea prin fracționare este mai eficace, dar că la $R = 2{,}5$ curba corespunzătoare este comparabilă cu aceea de separare prin cromatografie la $\varepsilon = 10^{-1}$, în care caz și gradul de puritate realizat prin aceste procedee este comparabil. La valori mici ale lui α la care R se apropie de R_{min} (în cazul din fig. 4 la $\alpha = 1{,}7$), numărul de echilibre în procesul de fracționare tinde repede spre infinit, sistemul devenind practic inoperant chiar la valori relativ mici ale lui p (40—50 echilibre teoretice). Conform fig. 4, asemenea limitații nu apar în cromatografie, separarea dorită putînd fi efectuată la orice valoare a lui α; bineînțeles că la α foarte aproape de 1, numărul

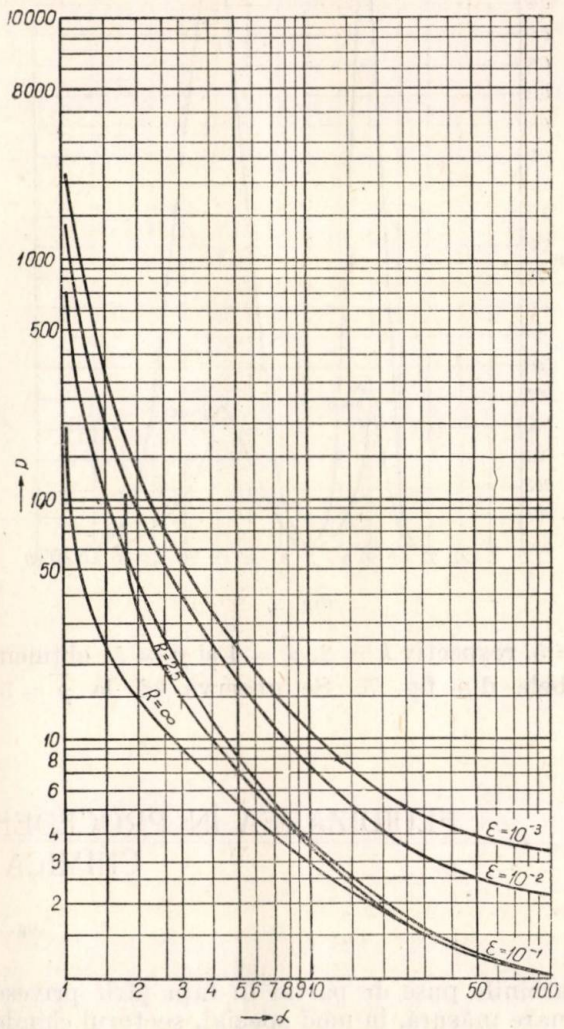


Fig. 4.

de echilibre necesar va fi foarte mare (de ordinul miilor), dar acest fapt nu constituie un impediment, dat fiind că experiența arată că în cromatografia lichid-solid se pot obține cîteva sute de echilibre pe o înălțime de 1 cm de coloană cromatografică încărcată cu absorbați și cîteva zeci de echilibre pe 1 cm în cromatografia gaz-solid, de repartiție sau de schimb de ioni.

Deoarece la coloanele reale, banda de fixare are un număr mai mare de echilibre ($\bar{p} > 1$), se pune întrebarea în ce măsură este valabil și în acest caz criteriul de separare redat prin ecuația (5) și fig. 4. Făcînd uz de expresia generală a cromatografiei ecuația (10, IV, nota 1) și procedînd ca mai sus, se ajunge la formule prea complicate pentru a avea o valoare practică. Dacă însă reprezentăm în

*) La valori foarte mari ale lui p, cum este cazul în cromatografie $\frac{1}{p}\log\frac{y_{01}}{y_{02}}$ este neglijabil față de log α, dacă y_{01} nu diferă prea mult de y_{02}.

**) Calculul s-a efectuat după relația Fenske și 2 pentru $x_p = 0{,}99$; $x_e = 0{,}01$ și $x_f = 0{,}5$.

același grafic cromatogramele redate prin ecuația (10, IV, nota 1), pentru $k = 1$, $\bar{p} = 1$ și

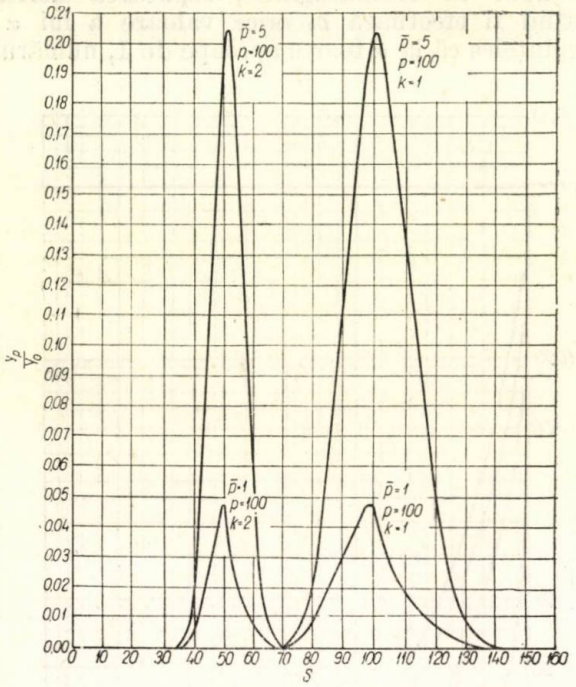


Fig. 5.

$\bar{p} = 5$, respectiv $k = 2$, $\bar{p} = 1$ și $\bar{p} = 5$, obținem curbele din fig. 5. Se observă că la $\bar{p} = 5$, curbele au deschiderea mai mare spre bază, dar ordonata la intersecția lor are ordinea de mărime a ordonatei la intersecția curbelor obținute pentru $\bar{p} = 1$*).

În consecință, criteriul separabilității prin cromatografie redat de ecuația (5) poate servi, dacă nu la calcule riguroase de echilibre, cel puțin la aprecierea separabilității și în cazul coloanelor reale.

Este de la sine înțeles că separarea mai multor componente urmează aceleași legi ca și separarea a doi componenți, deoarece „tăierea" se face totdeauna între doi componenți, „scăparea" din coloană făcîndu-se succesiv, în ordinea descrescîndă a coeficienților de repartiție.

Bibliografie

1. Fenske M. R., The Science of Petroleum, vol. II, Ed. Oxford, 1938.
2. Robu I. V., Monitorul Petrolului Romîn, 1946, București.
3. * * *, Manualul Inginerului Chimist, IV, Ed. Tehnică, București, 1954.

*) În cazul din fig. 5, calculul arată că pentru $S = 70$, la $\bar{p} = 5$, valoarea ordonatei este 0,0002, pe cînd la $\bar{p} = 1$, valoarea corespunzătoare este 0,0005 și ca atare separarea este în ambele cazuri foarte înaintată.

FLUIDIZAREA ÎN PROCEDEELE DE PRĂJIRE ÎN TEHNOLOGIA CHIMICĂ ANORGANICĂ

Ing. Th. Sorin

Sarcinile puse de partid în fața țării privesc în mare măsură, în mod special, sectorul chimic și, în cadrul acestui sector, uzinele ce contribuie la ridicarea productivității la hectar în agricultură, și anume uzinele producătoare de îngrășăminte și de insectofungicide.

La noi și în lumea întreagă, pivot în domeniul îngrășămintelor fosfatice și parțial azotoase este acidul sulfuric, a cărui industrie este foarte veche. În ultima vreme însă, pentru a face față nevoilor mereu crescînde, s-a dat dezvoltării industriei acidului sulfuric o deosebită extindere și, ca atare, s-au adus tehnologiei acestuia permanente perfecționări.

În cele ce urmează ne vom ocupa de una dintre problemele cele mai noi în domeniul prăjirii sulfurilor metalice, și anume, de aplicarea principiului fluidizării, adică de așa-numitul pat sau strat fluidizat.

Procedeul fluidizării are ca principiu contactul intens între purtător — este vorba de aer sau alte gaze în speță — și purtat, corpul care trebuie să reacționeze cu aerul, împrumutîndu-i acestuia căldura necesară unor transformări fizico-chimice corespunzătoare.

Problema ce s-a pus la un moment dat industriei a fost înlocuirea procedeelor de prăjire cunoscute, care utilizau, fie cuptoare mecanice tip WHZ, Lurgi-Humbold, Wedge, fie cuptoare mai vechi manuale, cu vetre tip Maletra, unde minereul era plimbat cu ajutorul unui driglu de pe o parte pe cealaltă. Cuptoarele mecanice sînt limitate în ceea ce privește capacitatea lor de producție la circa 60—75 t/zi. Pragul este limitarea încărcării brațelor care nu mai lucrează în condiții normale peste o anumită lungime. De asemenea și numărul vetrelor de prăjire este limitat de posibilitățile de încărcare a axului central. Așadar, a devenit iminentă problema înlocuirii vechilor procedee cu altele mai noi, care să elimine următoarele inconveniente:

1) productivitatea relativ scăzută, între 100 și 250 kg pirită arsă/m² vatră;

2) gaze relativ slabe, maximum 7% la ieşirea din cuptor;
3) pierderea totală a căldurii de reacţie;
4) spaţii mari necesitate atît pentru cuptoare, cît şi pentru restul instalaţiei;
5) cheltuielile mari de întreţinere a cuptorului, valorificarea maximă a sulfului din minereu, fără a recurge la o măcinare prea avansată şi fără o uscare prealabilă;
6) valorificarea unor materii prime, nevalorificate pînă în prezent.

Problema se cerea rezolvată, pe de o parte pentru ieftinirea preţului de cost al acidului sulfuric, iar pe de altă parte pentru a se putea face faţă noilor construcţii de uzine cu capacitate considerabil sporită faţă de cea a uzinelor existente.

În prezent, sînt uzine care produc într-o singură instalaţie 1 000 t monohidrat/24 ore, faţă de maximum 70—80 t cît produceau înainte de război.

Să vedem acum cum a răspuns tehnica acestor cerinţe.

S-a observat, şi tehnicienii din industria de acid sulfuric pot confirma acest lucru, că la cuptoarele mecanice atunci cînd inelele de etanşare ale bolţilor lipsesc sau au căzut, dacă există un tiraj destul de puternic, materialul (în speţă pirita) cade prin spaţiul inelar al axei, transformîndu-se în vîrtejuri şi urcîndu-se în sus; în felul acesta are loc combustia în suspensie, combustie care se face cu caracterul unui joc de artificii.

La cuptoarele care funcţionau în acest fel, procentul de sulf remanent în cenuşă era considerabil mai mic decît la cuptoarele care funcţionau normal, şi anume de 1—1,5% faţă de 3—4%.

S-au făcut atunci încercări şi s-au suprimat cîteva etaje, lăsîndu-se numai o platformă de uscare şi o platformă de răcire; la partea inferioară rămînea o cameră centrală, axul şi braţele continuînd să existe pe acest etaj. În felul acesta s-a obţinut o îmbunătăţire a indicilor de utilizare, fără însă să se obţină rezultatele dorite.

Înainte de război, la electrocombinatul de la Bitterfeld, s-au făcut primele încercări în vederea arderii în pat fluidizat. După încercări succesive, s-a construit la Ludwigshafen, în Germania, o primă instalaţie cu o capacitate pe cuptor de 25 t/zi, urmînd apoi o dezvoltare vertiginoasă a acestui procedeu.

Principiul de lucru este următorul: într-un cuptor de formă cilindrică sau dreptunghiulară, se introduce materialul supus prăjirii cu ajutorul unui alimentator cu taler, în aşa fel încît alimentarea să se facă sub un control cît mai riguros. Această alimentare se face lateral, la o distanţă de 1,5—2 m de fundul cuptorului, deasupra unui grătar.

De remarcat că concentraţia gazelor şi temperatura nu sînt omogene într-un cuptor dreptunghiular.

La partea inferioară a cuptorului se introduce un curent de aer ascendent, a cărui presiune este reglată în funcţie de mărimea particulelor, fiind direct proporţională cu mărirea acestora şi variind între circa 600 şi 1 200 mm col apă. Pirita măcinată folosită trebuie să aibă o granulaţie de maximum 4 mm, analiza granulometrică arătînd un minim de 80% sub 3 mm.

Curentul de aer care se preîncălzeşte în contact cu masa fierbinte a cuptorului ridică pe verticală particulele de sulfuri metalice, cu care este alimentat cuptorul. Temperatura variază între 670 şi 680°C pentru galene, mergînd pînă la 1 000—1 100°C pentru blende şi avînd un palier de circa 760—780°C pentru pirite — la unele cuptoare atingînd chiar 800—810°C. În acest contact intim dintre aer şi sulfuri, oxigenul din aer reacţionează puternic cu sulful, formîndu-se pînă la ieşirea din cuptor, pe un parcurs de circa 8 m, bioxid de sulf şi oxizii metalici respectivi.

În felul acesta se obţin gaze care au un conţinut de bioxid de sulf pînă la 13%, desulfurarea materialului ajungînd pînă la 0,6% sulf în cenuşă.

În cazul şarjelor mici, s-au constatat diferenţe de 100°C între diversele puncte din cuptor. Ceea ce este interesant de remarcat, este diferenţa pe care o prezintă concentraţia în bioxid de sulf, care deasupra punctului de încărcare este de 16 — 18%, pentru ca la punctul de descărcare să fie doar de 3—5%.

Din aceste prime date reiese posibilitatea reducerii gabaritelor utilajelor din sistem.

De asemenea, desulfurarea avansată se reflectă în mod direct şi în preţul de cost.

Funcţionarea acestor cuptoare este legată de necesitatea absolută a reglării permanente a temperaturii din cuptor. În cazul cînd nu se stăpîneşte temperatura, există posibilitatea de formare de eutectice, care duc la formarea de urşi sau capre, cum li se spune în Uniunea Sovietică, fenomen cunoscut şi la fabricarea varului în cuptoarele înalte. Aceste fenomene supărătoare duc la oprirea cuptorului şi la stagnarea fabricaţiei. Controlul temperaturii se face prin introducerea apei în serpentinele de răcire, fapt care duce şi la o consecinţă binefăcătoare de recuperare parţială a căldurii de reacţie. Astfel, în cuptoarele moderne cu pat fluidizat se recuperează circa 40% din căldură sub formă de abur, avînd o presiune de circa 40 at, direct din aceste serpentine. Cum este însă şi normal, nu toată căldura se poate recupera pe această cale, rămînînd circa 60% în gazele care părăsesc cuptorul; atunci a intervenit ideea aplicării unui recuperator de căldură în drumul gazelor, idee veche, utilizată încă de multă vreme în siderurgie, unde în special Cowperele permit o folosire judicioasă a căldurii dezvoltate în cuptorul înalt.

Recuperatorul trebuie să mai îndeplinească însă şi alt rol, şi anume acela de a stăvili neajunsul caracteristic acestor cuptoare, care constă

în faptul că gazele care ies din ele conţin de zece ori mai mult praf decît gazele care ies din cuptorul WHZ sau Lurgi.

În aceste condiţii, ar fi trebuit să intre în electrofiltre un gaz cu un conţinut de 125 g praf/m³,

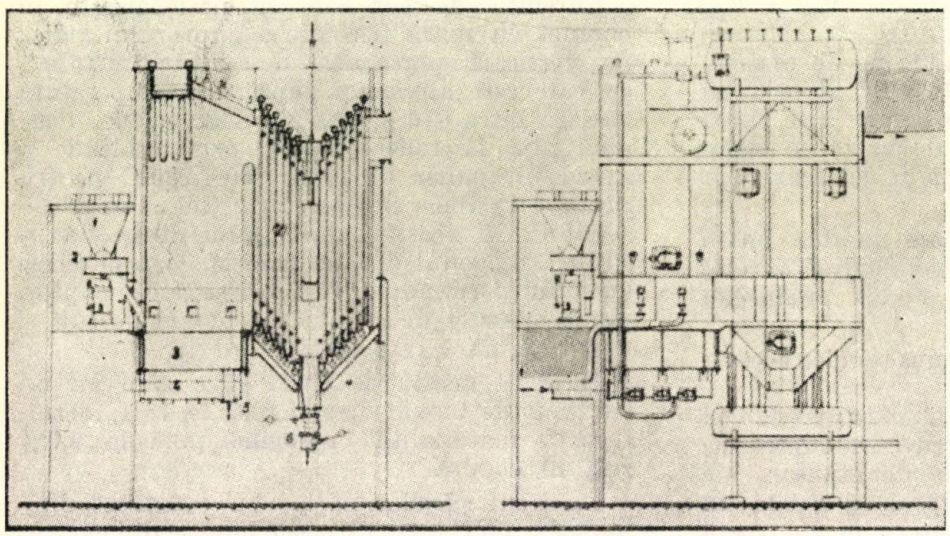


Fig. 1. Cuptor de prăjire în pat fluidizat cu recuperator de căldură:
1 — buncăr de încărcare; *2* — aparat de dozare; *3* — cameră de prăjire fluidizantă; *4* — suflaj de aer; *5* — evacuarea cenuşii din camera de fluidizare; *6* — evacuarea prafului din camera cazanului; *7* — recuperator de căldură — intrarea şi ieşirea gazelor.

ceea ce le-ar fi scăzut însă considerabil capacitatea de lucru, ducînd foarte rapid la blocarea electrozilor prin depunerea masivă pe aceştia. Montîndu-se recuperatoarele de căldură care sînt — în fond — nişte cazane de abur, compuse din fascicule de ţevi verticale, s-a putut obţine — datorită lărgirii considerabile a secţiunii — o depunere însemnată de praf, de circa 40% din praful conţinut, gazele mergînd înspre electrofiltre mult mai curate.

De asemenea, electrofiltrele montate la uzinele moderne au trei compartimente, fiind electrofiltre cu circulaţie orizontală de gaze. Din calculele făcute a reieşit că se pot obţine pentru fiecare tonă de pirită de 45% sulf arsă, 1,6 t abur de 40 at. Aceasta a permis cuplarea, la aceste cazane recuperatoare, a unor turbine generatoare de curent electric, funcţionînd fie pe principiul condensului, fie pe principiul contrapresiunii, în cazul cînd se poate folosi ca abur tehnologic aburul de contrapresiune. Ca o regulă practică, s-a observat că este bine să se folosească cazanul recuperator, care să nu depăşească ca tonaj de două ori valoarea presiunii de regim. În ultimul timp, cuptorul în pat fluidizat se concepe — aşa cum este normal — pe principiul că minereul, pirita sau alte sulfuri metalice, este un combustibil şi, în consecinţă, se pot folosi cuptoare care în prezent se folosesc normal pentru arderea cărbunelui pulverizat.

Acest tip de cuptor, actualmente în curs de experimentare în Uniunea Sovietică, prevede o cameră de ardere căptuşită cu fascicule de ţevi prin care circulă în mod forţat apa. Ţevile sînt protejate împotriva abraziunii.

Problema, văzută din acest punct de vedere, este cît se poate de logică, dacă ne gîndim că balanţa energetică nu este nicăieri bună.

Se fac cheltuieli considerabile pentru construirea de termo şi hidrocentrale, care cer investiţii ce cu greu se amortizează; aşa, de pildă, randamentul termocentralelor reprezintă în cel mai fericit caz abia 12% din valoarea calorică a cărbunelui introdus. Din această cauză, faptul de a vedea în minereurile cu reacţie exotermă şi un combustibil, este deosebit de îmbucurător.

În ce priveşte tipurile de cazane recuperatoare, acestea se construiesc în prezent după două principii, şi anume:

1. Cazanul recuperator care face corp comun cu camera de ardere, fie că arderea are loc

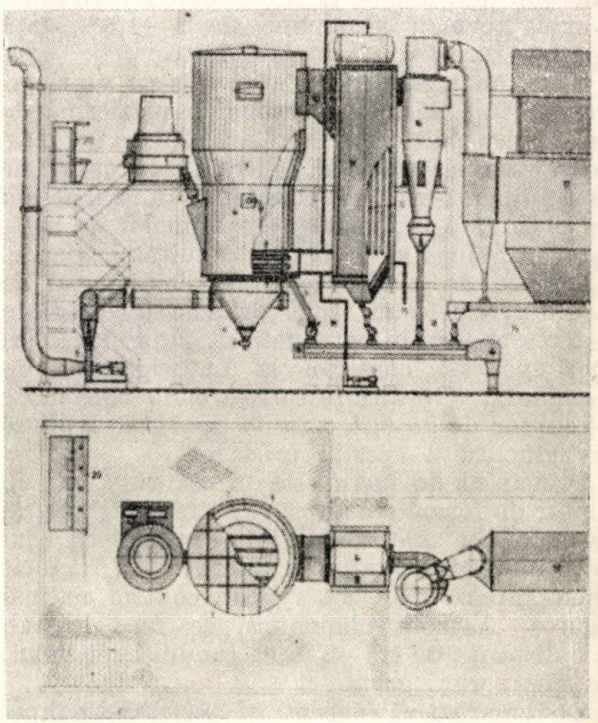


Fig. 2. Instalaţie de fluidizare Lurgi.

chiar în cazanul recuperator, aşa cum a reieşit din cele de mai sus, fie că acest cazan recupe-

rator este montat într-unul din compartimentele cuptorului. Aceasta, în special, în cazul cuptoarelor reconstruite din cuptoarele mecanice existente. Acest mod de construcție poate prezenta atît avantaje foarte mari din punct de vedere spațial, cît și acela al recuperării maxime a căldurii.

pirită, putîndu-se prăji 70 t/zi în loc de 59 t/zi. Concentrația SO_2 crește la 8,8% și ajunge la 10—12% pentru o pirită de 48% S.

În metalurgia neferoasă se mai utilizează încă pe scară largă cuptoarele în pat fluidizat prevăzute cu multicicloane și cu răcitoare cu

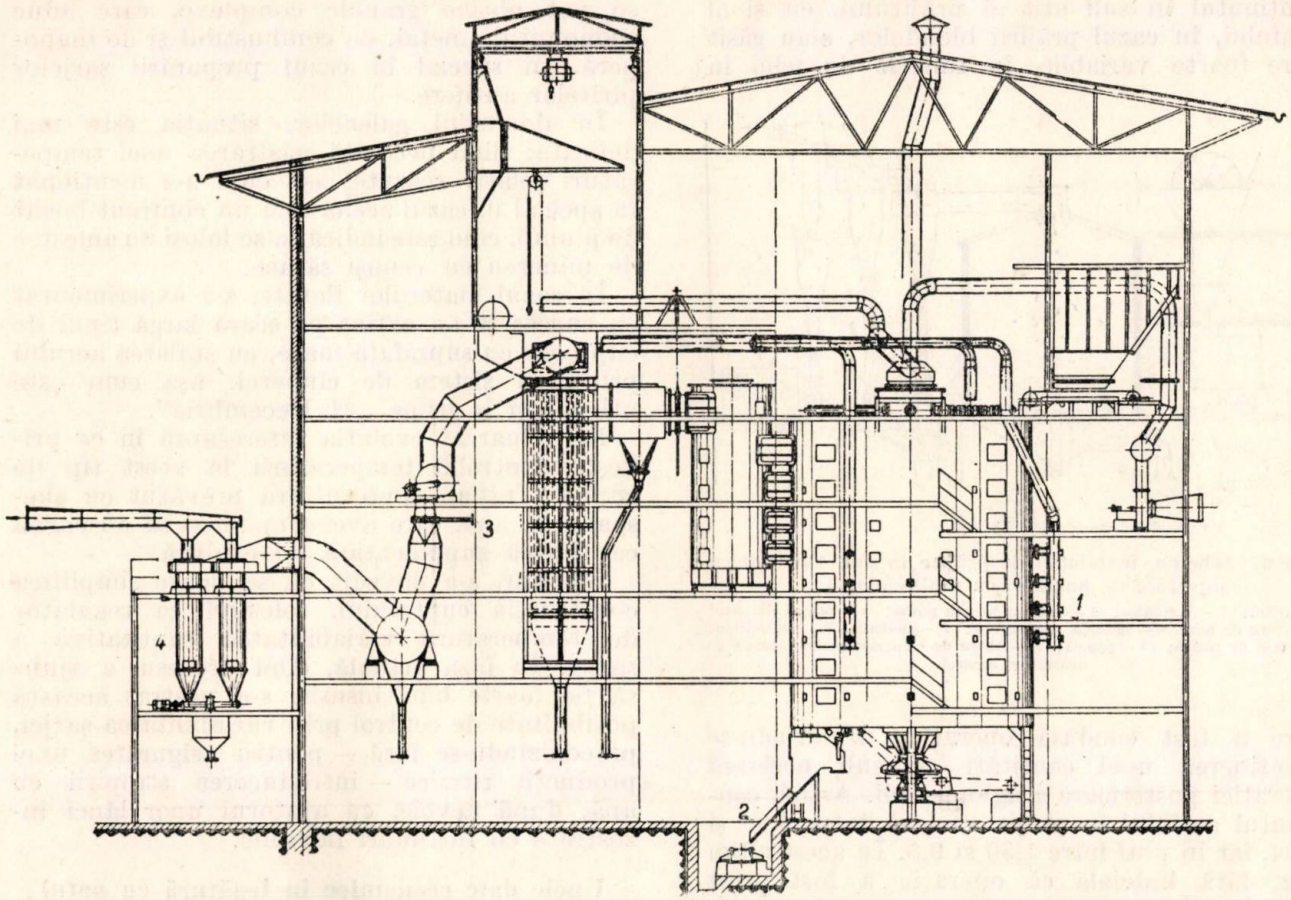


Fig. 3. Instalație de prăjire și recuperare a căldurii în cuptoare mecanice. Capacitate 40 t pirită pe zi:
1 — recircularea gazelor; *2* — evacuarea cenușii; *3* — recuperator de căldură; *4* — ciclon desprăfuitor.

2. Cazanul recuperator construit separat (fig. 2) care prezintă avantajul unor posibilități de lucru mai ușoare, atunci cînd este vorba de o reparație capitală, fără a conturba funcționarea cuptorului propriu-zis, cuptorul de ars pirită, existînd posibilitatea ocolirii recuperatorului.

Actualmente, ambele tipuri de cazane recuperatoare se află în stadiu de construcție și experimentare în Uniunea Sovietică.

Este de remarcat că, în ultimul timp, s-a pus la punct și recuperarea căldurii generate în cuptoarele polietajate. Acest lucru este deosebit de important pentru metalurgia neferoasă, unde tehnologia ulterioară cere ca desulfurarea să se facă uneori parțial — (3—10% S). În acest caz, trebuie folosite cuptoarele polietajate în continuare (fig. 3). Se obțin 0,8—0,9 t abur de 25 at, 300°C pe tona de pirită normală.

Se obțin rezultate superioare recirculînd gazele; astfel se obțin pînă la 1 t abur/tona

apă, aceasta în special în regiunile unde există cantități excedentare de curent electric la un preț de cost foarte scăzut.

O caracteristică a cuptoarelor din metalurgia neferoasă este utilizarea prăjitului fierbinte, care, în, general curge direct în jgheaburi plumbuite, în care este antrenat parțial solventul, cu ajutorul acidului sulfuric, cum este cazul hidrometalurgiei zincului, unde soluția astfel fabricată intră direct în circuit, folosind la maximum energia calorică conținută în prăjit, ridicînd astfel coeficientul de solubilitate și rezolvîndu-se astfel problema destul de dificilă a transportului prăjitului.

În ce privește componența prăjitului, este interesant de menționat următorul exemplu:

La un cuptor Lurgi transformat, cu o suprafață a vetrei de circa 33 m², s-au obținut circa 75 t de prăjit, care se împarte în 48,76 t cenușă recuperată, ca atare, și 26,25 t prafuri volatile (fig. 4).

Analizîndu-se pe traseu gazele, s-au găsit circa 80 g praf/m³ în canalul colector, 53,5 g praf/m³ în ciclon, 44,5 g praf/m³ la intrarea în filtrul uscat şi 0,45 g praf/m³ la ieşirea din filtrul uscat.

Se poate conta, în general, pe circa 300 g praf/m³ gaz normal la ieşirea din cuptor. Analizîndu-se conţinutul în sulf atît al prăjitului, cît şi al prafului, în cazul prăjirii blendelor, s-au găsit cifre foarte variabile, în funcţie de felul în

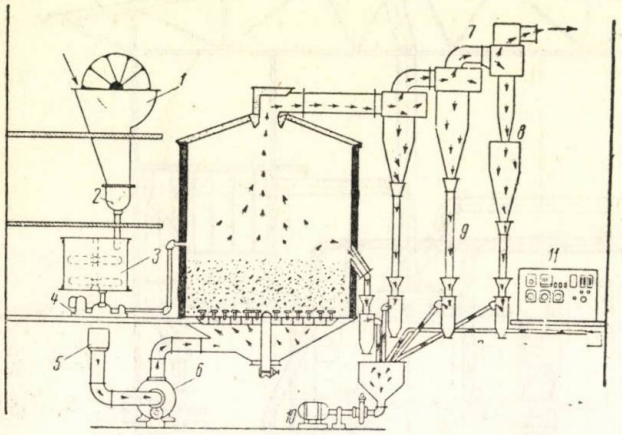


Fig. 4. Schema instalaţiei de prăjire în pat fluidizat cu injectare de pulpă şi cu multicicloane:

1 — filtru; *2* — regulator; *3* — agitator pentru pulpă; *4* — pompă de nisip; *5* — filtru de aer; *6* — suflantă pentru aer; *7* — cicloane; *8* — multiciclon; *9* — vase de răcire; *10* — pompă; *11* — tablou de comandă pentru aparate de măsură şi control.

care a fost condusă operaţia, urmărindu-se menţinerea unei cantităţi de sulf necesară operaţiei posterioare a aglomerării. Astfel, conţinutul sulfului în prăjit variază între 0,90 şi 3,94, iar în praf între 1,50 şi 9,5. În acest ultim caz, fără îndoială că operaţia a fost prost dirijată. De menţionat că presiunea în cuptor s-a menţinut în jurul cifrei de 1 500 mm col apă, temperatura în interiorul cuptorului variind în diversele puncte între 840 şi 900°C.

În cazul arderii blendelor în cuptorul de mai sus, concentraţia bioxidului de sulf la ieşirea din cuptor s-a menţinut între 6,3 şi 6,8%.

Cifrele indicate au arătat o productivitate de circa 4,6 t/m² de vatră. Acesta este cazul unui cuptor încă la începutul activităţii lui, fiind vorba — în speţă — de primul cuptor montat prin forţe proprii la uzina de zinc „21 Decembrie".

Din experienţa Uniunii Sovietice şi a altor ţări cu industrie avansată s-a putut observa necesitatea funcţionării cuptorului la o temperatură care să depăşească 1 000°C, ceea ce duce la o clincherizare parţială a prăjitului, mergînd pînă la 15% şi care permite eliminarea operaţiei de aglomerare, clincherul putînd fi introdus ca atare în retortele de distilare.

O altă problemă legată de procesul tehnologic în continuare este obţinerea de granule (peleţi), înainte sau după prăjire. Se pare că granularea anterioară prăjirii dă rezultate foarte bune, atît în ce priveşte prăjirea, cît şi distilarea ulterioară, datorită obţinerii unor granule cu rezistenţă mecanică ridicată şi foarte poroase.

Utilizarea cuptorului în pat fluidizat în metalurgia neferoasă a căpătat o extindere nebănuită; aplicîndu-se principiul peletizării, se pot obţine granule complexe, care aduc economii de metal, de combustibil şi de manoperă, în special în cazul preparării şarjelor piritelor aurifere.

În domeniul galenelor, situaţia este mai delicată, fiind necesară păstrarea unei temperaturi relativ scăzute, aşa cum s-a menţionat în special în cazul acelora cu un conţinut bogat de plumb, cînd este indicat a se folosi un amestec de minereu cu cenuşi sărace.

În cazul materiilor flotate, s-a experimentat cu succes şi s-a extins pe scară largă tipul de cuptoare cu suprafaţă mare, cu suflarea aerului printr-un sistem de ciuperci, aşa cum este utilizat şi la uzina „21 Decembrie".

De remarcat evoluţia interesantă în ce priveşte controlul temperaturii la acest tip de cuptor. Iniţial, cuptorul era prevăzut cu chesoane cu apă, care aveau menirea să absoarbă cantitatea suplimentară de căldură.

Ulterior, s-a dovedit că se poate simplifica construcţia cuptorului, folosind ca regulator de temperatură variabilitatea cantitativă a şarjei. În faza actuală, cînd procesul a ajuns să fie foarte bine însuşit, s-a păstrat această posibilitate de control prin variabilitatea şarjei, preconizîndu-se însă — pentru asigurarea unei producţii ritmice — introducerea stropirii cu apă, după nevoie, cu ajutorul unor lănci înzestrate cu furtunuri flexibile.

Unele date economice în legătură cu patul fluidizat

În Uniunea Sovietică se aplică acum patul fluidizat aproape la toate uzinele de zinc.

S-a calculat că, la o producţie de 50 000 t Zn/an, în raport cu o instalaţie cu cuptoare mecanice, s-a obţinut o economie de investiţii de 7,5 milioane ruble şi o economie a costurilor de fabricaţie, printr-o obţinere de randament mai bun, în valoare de circa 5,9 milioane ruble. În total, se ajunge la o economie de circa 6,6% la preţul de cost.

În condiţiile construirii de uzine noi, se ajunge la un total de 12,5 milioane ruble sau 250 ruble la tona de zinc.

În cazul reconstrucţiei unor cuptoare mecanice existente, se ajunge la 9,5 milioane ruble sau 190 ruble/tona de zinc.

Din analizele tehnico-economice făcute în Germania asupra instalaţiei pentru fabricarea acidului sulfuric din pirită, s-a constatat că aceasta este de două ori mai costisitoare decît instalaţia pentru fabricarea acidului sulfuric din sulf elementar.

Cuptorul în pat fluidizat s-a născut din necesitatea utilizării atît a piritelor granulate, cît şi a concentratelor de flotaţie.

Consumul de energie în cazul alimentării cu pulpă de concentrate de pirită este de 24 kW/t de acid şi pentru fabricarea de acid sulfuric este de 44 kW/t.

Din datele cunoscute la uzina B.A.S.F. din Ludwigshafen, s-a făcut următoarea constatare cu privire la indicii tehnico-economici :

Este necesară o suprafaţă de 1,9 m² pentru fiecare tonă de producţie zilnică de monohidrat la instalaţia de prăjire iar, în total, pentru fiecare tonă de monohidrat fabricat zilnic este necesară o suprafaţă de 7,9 m².

Fără îndoială că în acest caz nu se poate vorbi de o recuperare a căldurii din pat.

În ceea ce priveşte forma cuptorului, după o experimentare atît a cuptoarelor dreptunghiulare cît şi a celor rotunde, a reieşit că cele rotunde sînt preferabile, neexistînd unghiuri moarte pentru suflarea aerului.

Un alt tip de cuptor este cuptorul de mare productivitate de la uzina „U.S.A.S.", care dă 25 t/m² de vatră. Credem că putem afirma că uzina „U.S.A.S." are un caracter unic în lume prin tipul de materie primă folosită, fiind vorba de pirite inferioare cu un conţinut de sulf variind între 25 şi 31%.

Producţia obţinută pe un asemenea cuptor a atins pînă în prezent circa 70 t acid sulfuric monohidrat în 24 de ore, ceea ce corespunde la circa 110 t pirită/24 h.

Privind problema din punctul de vedere al economiei naţionale şi în lumina sarcinilor trasate de partid şi guvern cu privire la valorificarea maximă a materiilor prime de calitate inferioară, se poate spune că uzina îndeplineşte această sarcină valorificînd concomitent şi conţinutul în metale al acestui minereu.

În ce priveşte funcţionarea cuptorului, aceasta s-a dovedit corespunzătoare, mai ales după ce s-a trecut de perioada începutului.

La această uzină, din cifrele de mai jos reies cîteva indicaţii cu privire la posibilităţile viitoare. Astfel, desulfurarea materialului a mers pînă la 0,67% sulf în cenuşă. Concentraţia bioxidului de sulf în gaze a ajuns pînă la 11,78%, menţinîndu-se în general între 9 şi 11. Aceasta înseamnă că se va putea ajunge la o concentraţie constantă de circa 11%, selectîndu-se pirita şi evitîndu-se la maximum deschiderea cuptorului. În prezent însă, acest lucru nu este încă posibil, din cauza cantităţilor foarte mari de cenuşă ce se depun în camera de desprăfuire, ceea ce implică dese deschideri ale cuptorului.

Această concentraţie înaltă deschide posibilităţi îmbucurătoare din punctul de vedere al indicilor de utilizare ai întregului sistem.

Experienţa obţinută în aceste cuptoare de către tehnicienii noştri, atît la „U.S.A.S", cît şi la „21 Decembrie", arată că deşi avem de a face cu un proces tehnologic nou, care cere — fără îndoială — o tehnicitate ridicată faţă de exploatarea de pînă acum a cuptoarelor de ars pirită, introducerea acestor cuptoare este posibilă şi, ca atare, este obligator să se facă într-un ritm rapid, în toate uzinele producătoare de bioxid de sulf din industria noastră.

Capacitatea cuptoarelor nu este limitată de cifrele obţinute pînă în prezent. Este foarte probabil ca în curînd, pe cuptorul de la „21 Decembrie" să se obţină 90—100 t acid sulfuric, iar după cîteva luni de zile de exploatare normală cu pirita aceasta săracă cu care se lucrează acum la „U.S.A.S.", să se atingă pînă la 80 t de acid sulfuric monohidrat pe cuptor.

Va fi necesar ca în cursul articolelor viitoare să se analizeze ambele tipuri de cuptoare, în detaliu, şi de comun acord cu ultimele date din literatură, să se fixeze în timpul cel mai scurt tipul sau tipurile de cuptoare care ne convin pentru a le pune imediat în lucru. Aceasta atît în ce priveşte transformarea cuptoarelor existente, cît şi construcţia de cuptoare noi. O problemă deosebit de importantă este aceea a controlului parametrilor, cum şi a automatizării parţiale a procesului.

Potrivit celor arătate în cursul articolului de faţă, cuptorul — dată fiind intensitatea procesului — cere un regim practic constant, motiv pentru care trebuie să se respecte cu foarte mare atenţie presiunea aerului, care asigură combustia, cum şi înălţimea stratului în cuptor. Această presiune este indicată prin manometre în „U", montate în apropierea cuptorului. Ea este indicată în cel puţin patru puncte din cuptor, fiind de dorit să fie precis egală, cu mici variaţii, în special în sectorul alimentării directe.

Este indicat ca admisia aerului să nu fie modificată în nici un caz în timpul funcţionării.

De asemenea, temperatura este măsurată permanent în cel puţin cinci puncte din cuptor, în vederea eliminării oricărei posibilităţi de formare de eutectice, urmate de lipituri, şi care duc inevitabil la oprirea cuptorului.

În diversele uzine de pe glob s-au făcut automatizări variabile de la loc la loc, de la concepţie la concepţie, dar nicăieri nu s-a trecut la automatizarea totală a procesului.

În ce priveşte automatizarea, se preferă automatizarea cu sistem de blocaj, însă nu o automatizare completă. Problema este deosebit de dificilă în cazul utilizării concentratelor umede de blende.

Alimentarea cuptorului implică, de asemenea, o serie de probleme foarte serioase şi complicate, cu privire la transportul concentratului, la mecanizarea operaţiilor de depozitare şi la reglarea sistemului de alimentare. Toate acestea pot fi însă parţial îmbunătăţite prin folosirea de depozite închise, încălzite, şi de greifere.

Este de preferat să se utilizeze un concentrat în prealabil uscat.

S-au obținut rezultate foarte bune la încercările de reglare a temperaturii de prăjire prin transmiterea impulsurilor date de către termocuple către mecanismele de închidere a ventilelor după rețeaua de alimentare cu apă, reglarea temperaturii făcîndu-se prin injecții cu apă.

S-a automatizat admisia de pirită în raport cu concentrația gazelor. Acest tip de automatizare este preconizat la unele uzine din Uniunea Sovietică.

În Germania, s-a automatizat eliminarea cenușii din cuptor în raport cu înălțimea stratului și în raport cu alimentarea.

În toate cazurile însă, se urmărește o funcționare liniară, pe cît posibil alimentarea cu material omogen și asigurarea unei etanșeități practic totale a sistemului, în vederea obținerii unor gaze cît mai concentrate.

O problemă spinoasă este problema eliminării cantităților uriașe de praf și de prăjit, care — în raport cu celelalte cuptoare și în raport cu unitatea de spațiu — sînt incomparabil mai mari. Aceasta este o problemă rezolvată în diferite chipuri, trecînd de la șnecurile metalice care se învîrtesc în interiorul unei carcase, la șnecuri solidare cu carcasa, care — la rîndul ei — se învîrtește, așa cum există și în uzinele poloneze de la Torun, sau la sisteme pneumatice, fie prin vid, cum este la uzinele „Electroțink" din Caucaz, fie prin presiune, astăzi în curs de încercare la uzina „U.S.A.S.", după modelul transportorului de sodă calcinată de la Uzinele Sodice nr. 2, care pînă în prezent a dat rezultate satisfăcătoare.

Se mai folosesc în uzinele germane redlere și kratzere.

În ce privește uzinele noi, capacitatea cuptoarelor va trebui să fie de minimum 150—200 t pirită, calculată în 40% sulf.

De asemenea, se impune cuplarea obligatorie cu recuperatorul de căldură și cu generatorul de energie electrică.

Introducerea acestor elemente de tehnică nouă în industria acidului sulfuric va aduce o contribuție importantă la scăderea prețului de cost.

De remarcat realizările deosebit de valoroase obținute în U.R.S.S. de către colectivele uzinelor „Electroțink" și uzinei „Sciolcovo". Merite remarcabile în munca științifică o are și colectivul condus de prof. universitar A. M. Maleț.

Cuptorul în pat fluidizat nu are caracterul unei chei universale: va trebui studiat cu atenție, de la caz la caz, atît dacă este cazul să fie utilizat, cît și ce tip anume de aparatură va trebui utilizat.

Bibliografie

1. Hester E., Instalație de acid sulfuric de la B.A.S.F. Ludwigshafen, Industrial Eng. Chemistry, nr. 10/1958.
2. Maleț A. M. și alții, Reconstrucția cuptoarelor mecanice de la uzinele chimice Sciolcovo, pentru prăjirea piritei în strat fluidizat, Himiceskaia Promîșlennosti, nr. 3, 1958.
3. Beeken D. W., Tehnica stratului fluidizat, progrese și perspective. Ind. Chemistry, nr. 6, 1958.
4. Guseev G. M. și Sucoțman I. A., Cîteva probleme de dezvoltare a cuptoarelor cu strat fluidizat pentru prăjirea concentratelor de zinc. Tvetnîi Metall, nr. 4, 1958.
5. Sacharov I. N., Pregătirea concentratelor de zinc pentru prăjirea în strat fluidizat și alimentarea cuptoarelor. Tvetnîi Metall, nr. 11, 1957.
6. * * *, Prăjirea materialelor sulfidice în cuptoare cu pat fluidizat, Moscova 1958.
7. * * *, Conferința ținută la Duisburger Kupferhütte, Duisburg R.F.G.

*

INSTITUTUL DE FIZICĂ AL ACADEMIEI R.P.R.
LABORATORUL DE MAȘINI ELECTRONICE DE CALCUL

PRIMEȘTE SPRE REZOLVARE DIN PARTEA INSTITUȚIILOR DE STAT SAU COOPERATISTE PROBLEME DE CALCUL NUMERIC DIN URMĂTOARELE DOMENII:

— ***Tabelări de funcții. Formule în care intervin funcții: algebrice, trigonometrice, eliptice, exponențiale, logaritimi, funcții Bessel etc.***

— ***Sisteme de ecuații liniare***

— ***Ecuații algebrice și transcendente***

— ***Unele tipuri de ecuații și sisteme de ecuații diferențiale.***

CALCULELE SE POT FACE CU VALORI REALE SAU COMPLEXE.

SE POT ADRESA ȘI CERERI DE PROBLEME IN AFARA CATEGORIILOR MENȚIONATE MAI SUS, DIN ORICE DOMENIU CU IMPORTANȚĂ ȘTIINȚIFICĂ SAU ECONOMICĂ:

CERERILE SE VOR TRIMITE IN SCRIS PE ADRESA:

INSTITUTUL DE FIZICĂ ATOMICĂ, BUCUREȘTI, C. P. 35

LĂMURIRI SUPLIMENTARE POT FI OBȚINUTE LA TELEFON:

16 45 80, INTERIOR 145

CONSIDERENTE ÎN LEGĂTURĂ CU CINETICA PRĂJIRII STATICE A PIRITEI

Prof. ing. N. Mendelsohn, asistent E. Pincovschi şi ing S. Pintilie

Studiul fenomenelor care au loc la prăjirea minereurilor sulfuroase, în special a piritelor, este de dată relativ recentă.

Cele mai multe cercetări, aplicabile îndeosebi la condiţiile de prăjire a piritelor în cuptoarele mecanice, au fost făcute în U.R.S.S. [1, 2]. Se ştie că arderea piritei decurge în două faze : în prima fază, pirita se disociază termic, conform reacţiei :

$$2\ FeS_2 \rightarrow 2\ FeS + S_2 - 33{,}4\ kcal,$$

iar în faza a doua are loc arderea concomitentă a sulfului şi a monosulfurii de fier :

$$S_2 + 2\ O_2 \rightarrow 2\ SO_2 + 112{,}6\ kcal$$

$$4\ FeS + 7\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 4\ SO_2 + 603{,}4\ kcal.$$

Reacţia de disociere a piritei şi cea de oxidare a sulfului rezultat sînt cunoscute. În schimb, mecanismul oxidării monosulfurii de fier nu este pe deplin lămurit.

O schemă a mecanismului reacţiilor care intervin în procesul de oxidare a sulfurilor metalice bivalente, schemă acceptată de mulţi specialişti, dar care nu este decît ipotetică, este cea propusă de Smirnov :

$$MeS + 2\ O_2 \rightarrow MeSO_4$$

$$3\ MeSO_4 + MeS \rightarrow 4\ MeO + 4\ SO_2$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

$$MeO + SO_3 \rightarrow MeSO_4$$

Ipoteza lui Smirnov este importantă pentru explicarea mecanismului procesului reacţiilor care au loc în fază solidă la temperaturi înalte, dat fiind faptul că, în timpul prăjirii, compoziţia piritelor variază continuu, putînd exista concomitent compuşi nedoriţi ca : FeO, Fe_3O_4, $Fe_2(SO_4)_3$, S, SO_3 etc.

Conform mecanismului propus de Smirnov, se observă că în lanţul de reacţie intră şi sulfaţii care se disociază.

În condiţiile de lucru ale cuptoarelor industriale (temperatură ridicată), viteza de oxidare a monosulfurii de fier nu depinde de tensiunea de disociere a sulfaţilor [2, 3], ci este limitată de alţi factori. Experienţele efectuate de noi au condus la concluzia că viteza de oxidare a monosulfurii de fier este determinată de difuzia oxigenului prin pelicula de produşi de reacţie de la suprafaţa sulfurii.

Datorită complexităţii fenomenelor care apar în decursul prăjirii piritei, cinetica procesului nu este încă pe deplin lămurită. După Malin [2], calculul constantelor vitezei de reacţie, pentru diferite condiţii de prăjire, se face pe baza relaţiei globale :

$$\tau = \frac{1}{k} f(h,\beta)$$

în care :

τ este timpul de reacţie ;
k — constanta vitezei de reacţie, dependentă de temperatură ;
h — gradul de desulfurare ;
β — notaţie convenţională pentru toţi ceilalţi factori care rămîn constanţi în experienţă.

Un inconvenient îl prezintă faptul că nu se pot obţine decît valori relative ale constantei vitezei de reacţie. Pe de altă parte, constanta apare ca o mărime variabilă în funcţie de gradul de desulfurare.

Kovalska [6] dă o soluţie parţială a problemei, stabilind o relaţie cinetică valabilă pentru etapa iniţială a procesului de prăjire, pentru un caz particular.

Pe baza datelor experimentale obţinute, autorii prezentei lucrări au stabilit cîte o relaţie pentru etapa iniţială şi etapa finală a procesului de prăjire a piritei.

Efectuarea determinărilor

Materia primă : s-a utilizat pirită de Altîn-Tepe, măcinată şi sortată granulometric.

Aparatura este arătată în fig. 1.

S-a adus cuptorul la temperatură constantă, măsurată cu ajutorul unui termocuplu de

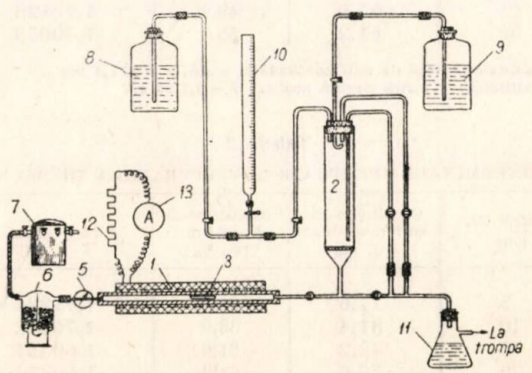


Fig. 1. Instalaţie de laborator pentru prăjirea piritei : *1* — cuptor; *2* — vas de absorbţie; *3* — nacelă; *4* — suflător; *5* — reometru; *6* — vas de uscare; *7* — contor gaz; *8* — vas cu hidroxid de sodiu; *9* — vas cu apă oxigenată; *10* — biuretă; *11* — vas de siguranţă; *12* — ampermetru; *13* — rezistenţă.

Ni-NiCr şi s-a reglat debitul de aer introdus în cuptor, cu ajutorul reometrului. În vasul de absorbţie s-au introdus 30 ml soluţie de

H_2O_2 5%, conținînd drept indicator dibromtimol-sulfonftaleină.

Nacela cu pirită cîntărită a fost introdusă încet în cuptor, în zona unde s-a măsurat temperatura. Produsele gazoase rezultate din ardere, după ce străbat tubul de legătură și placa poroasă a vasului de absorbție, trec prin soluția de apă oxigenată, unde are loc reacția :

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Viteza gazelor prin soluție s-a menținut constantă.

Pe măsura formării acidului sulfuric, s-a titrat cu hidroxid de sodiu, menținîndu-se soluția la punctul de viraj ; citirea cantității de NaOH consumate s-a făcut pe biuretă, din cinci în cinci minute.

Determinarea sulfului combustibil s-a făcut după aceeași metodă, prăjind pirită fin măcinată prin ridicarea progresivă a temperaturii pînă la 1 050°C.

Studiul datelor experimentale

a. *Influența temperaturii și a timpului de reacție.* S-au făcut determinări la 545, 663, 750 și 800°C, lucrîndu-se cu o pirită cu o granulație de 3—5 mm.

Rezulatele obținute sînt trecute în tabele 1, 2, 3 și 4 și reprezentate grafic în fig. 2.

Tabela 1

DETERMINĂRI EFECTUATE LA TEMPERATURA DE 545 °C

1 – Timpul (τ), min	2 Cantitatea de sulf reacționat (x), mg	3 Randamentul de prăjire (η), %	log ($a-x$)
5	14,8	13,3	1,98498
10	27,7	24,9	1,92296
15	38,8	34,8	1,86094
20	48,2	43,3	1,80012
25	55,0	49,4	1,75128
30	61,2	55,3	1,70070

4 – Cantitatea totală de sulf conținută în probă, a = 111,4 mg
5 – Cantitatea de pirită supusă analizei, G = 0,2725 g.

Tabela 2

DETERMINĂRI EFECTUATE LA TEMPERATURA DE 663 °C

1 – Timpul (τ), min	2 Cantitatea de sulf reacționat (x), mg	3 Randamentul de prăjire (η), %	log ($a-x$)
5	17,6	21,5	1,81224
10	31,4	38,0	1,70842
15	42,2	51,0	1,60531
20	50,6	61,2	1,50379
25	56,8	69,0	1,40993
30	61,9	75,1	1,31387

a = 82,5 mg; G = 0,2050 g.

Aspectul curbelor din fig. 2 dă loc presupunerii că în perioada inițială, oxidarea piritei decurge conform unei reacții de ordinul I ; ca atare, pe intervalul respectiv se poate calcula constanta vitezei de reacție cu ajutorul relației :

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}, \qquad (1)$$

Tabela 3

DETERMINĂRI EFECTUATE LA TEMPERATURA DE 750 °C

1 – Timpul (τ), min	2 Cantitatea de sulf reacționat (x), mg	3 Randamentul de prăjire (η), %	log ($a-x$)
5	36,8	27,6	1,98543
10	63,1	47,3	1,84757
15	83,2	62,2	1,70070
20	96,2	72,2	1,57171
25	102,0	76,8	1,49831
30	107,0	80,3	1,42320

a = 132,5 mg; G = 0,3380 g.

Tabela 4

DETERMINĂRI EFECTUATE LA TEMPERATURA DE 750 °C

1 – Timpul (τ), min	2 Cantitatea de sulf reacționat (x), mg	3 Randamentul de prăjire (η), %	log ($a-x$)
5	40,3	32,6	1,92012
10	65,9	53,3	1,76042
15	83,7	67,5	1,59988
20	94,7	76,9	1,46090
25	99,8	80,6	1,37475
30	101,3	82,9	1,34635

a = 123,5 mg; G = 0,3100 g.

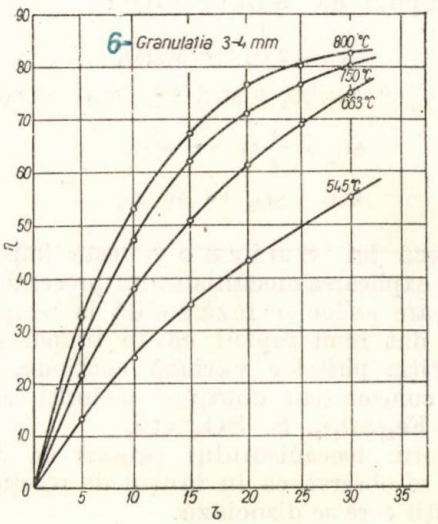


Fig. 2. Variația vitezei de ardere a piritei în funcție de timp.

în care :

k este constanta vitezei de reacție, în s^{-2} ;
τ — timpul de reacție, în s ;
a — conținutul inițial în sulf combustibil al piritei supusă analizei, în g ;
$(a-x)$ — conținutul în sulf al piritei la un moment dat, în g.

Din ecuația (1) rezultă:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln a - \frac{1}{k} \ln (a-x). \qquad (1')$$

Reprezentînd grafic în coordonatele τ și lg $(a - x)$, datele din tabelele 1, 2, 3 și 4, pe

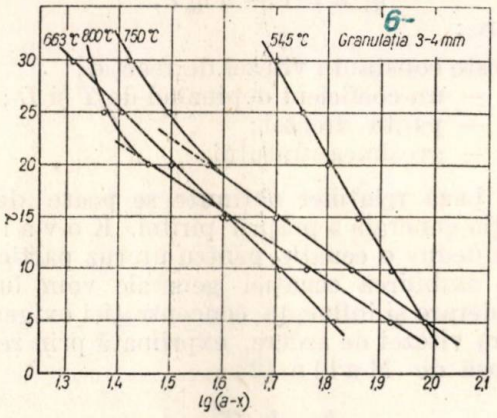


Fig. 3. Variația în timp a conținutului de sulf al piritei la temperatură constantă.

porțiunea considerată, s-au obținut diagramele din fig. 3 (linii drepte), fapt care confirmă ipoteza inițială.

Valorile constantei vitezei de reacție pentru temperaturile considerate rezultă din fig.3.

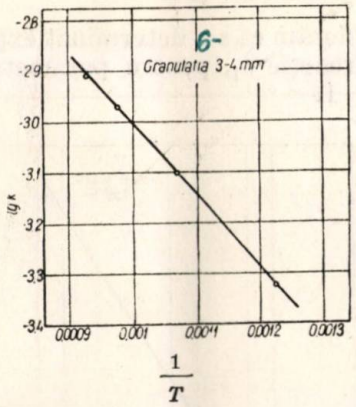


Fig. 4. Variația constantei vitezei de reacție în funcție de temperatură.

Reprezentînd grafic lg k funcție de $1/T$ se obține valoarea energiei de activare E (fig. 4 și tabela 5).

Tabela 5

VALOAREA ENERGIEI DE ACTIVARE

7- Temperatura, °K	$\frac{1}{T}$	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	log k	8- Energia aparentă de activare E, cal	9 Energia medie de activare E_m, cal
818	0,001224	0,476	−3,32230		
936	0,00107	0,794	−3,10010	$E_{818-936} = 6\,500$	6 508
1 023	0,000977	1,063	−2,97347	$E_{936-1023} = 6\,510$	
1 073	0,000933	1,237	−2,90760	$E_{1023-1073} = 6\,514$	

Din cele expuse pînă acum rezultă:

1. Creșterea temperaturii influențează favorabil viteza de oxidare a piritei pînă la limita de sinterizare pe care, în experiențele noastre, nu am atins-o.

2. Depășirea domeniului în care arderea se comportă ca o reacție de ordinul I, duce la o scădere accentuată a vitezei de reacție ca urmare a creșterii rezistenței opuse difuziei oxigenului spre interiorul granulei.

3. Din cauza valorii relativ mici a energiei de activare, este probabil că viteza de difuzie a oxigenului constituie factorul determinant pentru viteza întregului proces.

b. *Influența granulației.* Pentru studiul influenței mărimii particulelor asupra vitezei de oxidare a piritei, s-au prăjit la temperatura de 750°C, particule de granulație 0,75 — 1 mm, 1 — 2 mm și 3 — 4 mm. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelele 6, 7, 8 și 9 și în fig. 5.

Tabela 6

DETERMINĂRI EFECTUATE CU PIRITE DE GRANULAȚIE 0,75 — 1 mm

1- Timpul (τ), min	10 Cantitatea de sulf îndepărtată prin ardere (x), mg	3 Randamentul de prăjire (η), %	log $(a-x)$
5	19,1	51,5	1,25285
10	28,6	77,0	0,92428
15	32,6	88,2	0,64345
20	32,8	89,0	0,62325
25	33,5	90.5	0,54407
30	33,7	91,5	0,51851

$a = 37$ mg; $G = 0{,}1260$ g.

Tabela 7

DETERMINĂRI EFECTUATE CU PIRITE DE GRANULAȚIE 1—2 mm

1- Timpul (τ), min	10 Cantitatea de sulf îndepărtată prin ardere (x), mg	3 Randamentul de prăjire (η), %	log $(a-x)$
5	24,0	39,5	1,56820
10	38,8	63,7	1,34635
15	46,8	77,0	1,15229
20	50,6	83,0	1,01703
25	51,9	85,0	0,95904
30	52,8	86,5	0,91381

$a = 61$ mg; $G = 0{,}1800$ g.

Tabela 8

DETERMINĂRI EFECTUATE CU PIRITE DE GRANULAȚIE 2—3 mm

1- Timpul (τ), min	10 Cantitatea de sulf îndepărtată prin ardere (x), mg	3 Randamentul de prăjire (η), %	log $(a-x)$
5	35,4	34,4	1,84261
10	44,7	57,5	1,78032
15	73,3	96,8	1,50106
20	82,0	78,5	1,36173
25	85,9	81,6	1,28103
30	86,8	82,5	1,26007

$a = 105$ mg; $G = 0{,}29$ g.

Tabela 9

VITEZA DE REACȚIE LA DIFERITE GRANULAȚII ALE PIRITEI

Granulația, mm	Diametrul mediu al particulelor (D), mm	$\frac{1}{D}$	Constanta vitezei de reacție (k), s^{-1}
0,75 – 1	0,88	1,13	$2,44 \cdot 10^{-3}$
1 – 2	1,5	0,667	$1,68 \cdot 10^{-3}$
2 – 3	2,5	0,4	$1,30 \cdot 10^{-3}$
3 – 4	3,5	0,286	$1,063 \cdot 10^{-3}$

Reprezentînd grafic variația constantei vitezei de reacție în funcție de $1/D$, unde D este

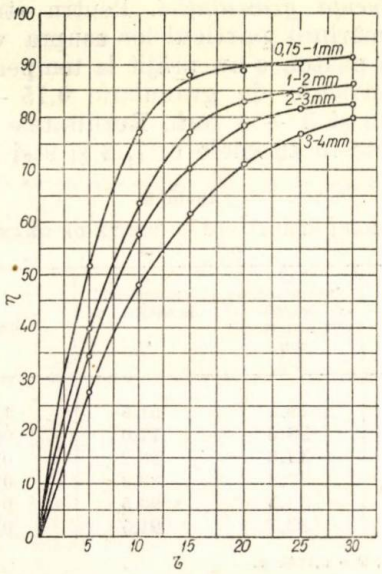


Fig. 5. Variația vitezei de ardere a piritei în funcție de timp, la granulație constantă.

diametrul mediu al particulelor, se obține diagrama din fig. 6, a cărei ecuație generală poate fi exprimată sub forma :

$$k = b + \frac{m}{D} \cdot 10^{-3}, \qquad (2)$$

în care :

- b este un coeficient a cărui mărime depinde de temperatură ;
- m — panta dreptei a cărei valoare, determinată experimental, este 1,63.

Rezultatele obținute arată că variația constantei vitezei de reacție este invers proporțională cu diametrul particulelor.

Experiența a arătat că dacă piritele au granulații foarte fine (prăjirea în suspensie) timpul de ardere se reduce de la ordinul orelor la ordinul secundelor. Această creștere considerabilă a vitezei de reacție se explică prin mărirea suprafeței de difuzie a oxigenului spre interiorul particulei, ceea ce dovedește afirmația făcută că difuzia oxigenului este factorul determinant pentru viteza globală a procesului de prăjire.

c. *Influența grosimii stratului de pirită asupra vitezei de ardere.* Studiind influența grosimii stratului de pirită asupra vitezei de oxidare a piritei, am ajuns la concluzii asemănătoare cu ale cercetătorului polonez Kovalska [6], concretizate prin relația globală :

$$\lg k = c - d \lg Z, \qquad (3)$$

în care :

- k este constanta vitezei de reacție ;
- c — un coeficient depinzînd de T și D ;
- d — panta dreptei ;
- Z — grosimea stratului.

Pe baza relațiilor obținute se poate deduce ecuația generală a prăjirii piritei. Kovalska [6] a dedus o ecuație pentru un caz particular.

La stabilirea ecuației generale vom lua în considerare și influența concentrației oxigenului asupra vitezei de ardere, exprimată prin relația propusă de Malin [2] :

$$k = k_0 C_{O_2}^P, \qquad (4)$$

în care :

- k este constanta vitezei de reacție ;
- k_o — constanta caracteristică a materiei prime ;
- C_{O_2} — conținutul de oxigen în zona de ardere ;
- P — un coeficient independent de condiția de prăjire ce se determină experimental.

Să considerăm că s-a determinat experimental viteza de reacție k_1, pentru parametrii T_1, D_1, Z_1 și $C_{O_2} = 1$.

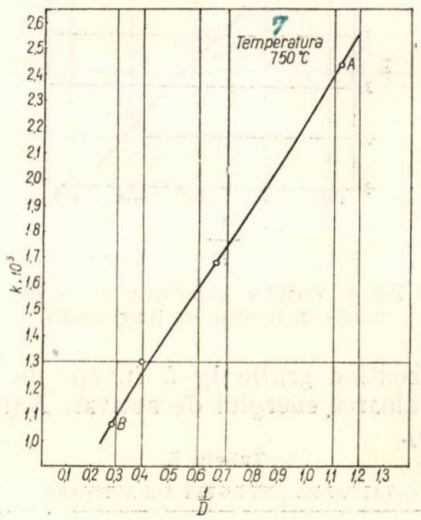


Fig. 6. Variația constantei de reacție în funcție de granulație.

Din ecuația (3) rezultă :

$$c = \lg k_1 Z_1^d,$$

în care $c = f(T, D)$.

Pentru o grosime diferită a stratului de pirită, ecuația (3) devine :

$$\lg k = \lg k_1 Z_1^d = d \lg Z,$$

de unde :

$$k\,(T_1 \cdot D_1 \cdot Z) = k_1 \left(\frac{Z_1}{Z}\right)^d. \qquad (a)$$

Din ecuația (2) se obține valoarea coeficientului b :

$$b = k_1 \left(\frac{Z_1}{Z}\right)^d - \frac{m}{D_1} \cdot 10^{-3},$$

unde $b = f\,(T,Z)$.

Variind diametrul particulei, rezultă :

$$k\,(T_1, D, Z) = k_1 \left(\frac{Z_1}{Z}\right)^d - m \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D}\right) \cdot 10^{-3}. \qquad (b)$$

Relația (b) este valabilă numai pentru $C_{O_2} = 1$.

Ținînd seama de variația concentrației oxigenului, obținem :

$$k\,(T_1, D, Z, C_{O_2}) =$$

$$= \left[k_1 \left(\frac{Z_1}{Z}\right)^d - m \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D}\right) \cdot 10^{-3} \right] C_{O_2}^P. \qquad (c)$$

Relația generală $k = f\,(T,D,Z,C_{O_2})$ se obține din ecuația lui Arhenius *) integrată și relația (c). După efectuarea operațiilor rezultă :

$$k = \frac{\left[k_1 \left(\frac{Z_1}{Z}\right)^d - m \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D}\right) 10^{-3} \right] C_{O_2}^P}{e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{T - T_1}{T \cdot T_1}\right)}}. \qquad (d)$$

Dacă în ecuația (1) se notează $\frac{x}{a} = \eta$ (randament) se obține :

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - \eta}. \qquad (1'')$$

De unde, ținînd seamă de valoarea lui k din ecuația (d), rezultă :

$$\tau = \frac{e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{T - T_1}{T \cdot T_1}\right)} \cdot \ln \frac{1}{1 - \eta}}{\left[k_1 \left(\frac{Z_1}{Z}\right)^d - m \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D}\right) 10^{-3} \right] C_{O_2}^P}. \qquad (e)$$

Ecuația (e) este valabilă numai în cazul prăjirii statice, ea nefiind exactă în cazul prăjirii dinamice, deoarece în acest ultim caz, suprafața supusă prăjirii se regenerează mereu, iar diametrul particulei este variabil.

Pentru ca relația să-și păstreze valabilitatea și în cazul prăjirii dinamice, ea trebuie corectată cu o funcție $f\,(\varphi)$, în care φ reprezintă eficiența amestecării. Funcția trebuie să fie de forma :

$$f\,(\varphi) < 1.$$

Ea urmează să fie determinată experimental.

Stabilirea funcției $\eta = f\,(\tau)$ pentru etapa în care reacția nu mai este de ordinul I.

Studiul experimental al procesului prăjirii piritei în etapa în care ordinul de reacție nu

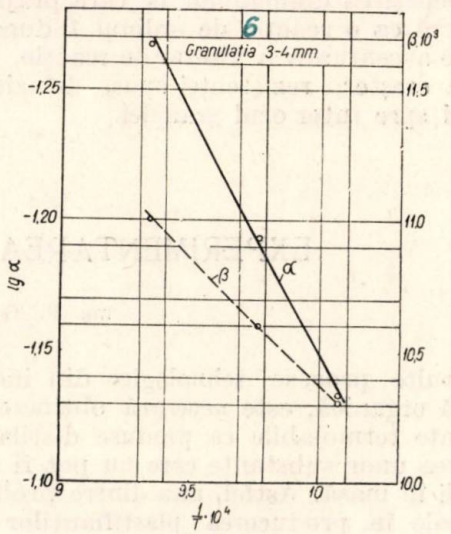


Fig. 7. Variația coeficienților α și β cu temperatura.

este I, ne-a condus la o funcție care exprimă cu suficientă precizie procesul global al prăjirii, incluzînd și fazele intermediare ale procesului. Această funcție, determinată empiric, este de forma :

$$\eta = \frac{\tau}{\alpha + \beta\tau}, \qquad (6)$$

în care :

η este randamentul de prăjire ;
τ — timpul de prăjire ;
α și β coeficienți ce depind de temperatură și de granulație.

Am determinat valorile coeficienților α și β ca funcții de temperatură, la granulație constantă. Rezultatele sînt arătate în tabela 10 și diagrama fig. 7. Completînd diagrama în același

Tabela 10

VALORILE COEFICIENȚILOR α ȘI β ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Temperatura, °K	α	β	Granulația, mm
937	0,075	0,011	3—4
1 023	0,064	0,0106	
1 073	0,054	0,0103	

mod pentru diferite granulații, se obține o tabelă completă a procesului de prăjire, între limitele de temperatură și granulațiile experimentate. Concentrația oxigenului și grosimea stratului se consideră constante.

*) $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$.

Concluzii

1. Creşterea temperaturii şi micşorarea diametrului granulei piritei influenţează favorabil viteza de reacţie pînă la limita de sinterizare.

2. Calculele efectuate duc la concluzia că viteza de prăjire a piritei este determinată de difuzia oxigenului prin pelicula de produşi de reacţie de la suprafaţa sulfurii.

3. Depăşirea domeniului în care prăjirea se comportă ca o reacţie de ordinul I duce la o scădere accentuată a vitezei de reacţie, ca urmare a creşterii rezistenţei opuse difuziei oxigenului spre interiorul granulei.

Bibliografie

1. Malin K. M., Himiceskaia Promîşlennosti, nr. 3, 1949.
2. Malin K. M., Tehnologia acidului sulfuric. Editura Tehnică, 1953.
3. Dăscălescu A., Metode moderne pentru prăjirea piritelor. Revista de Chimie, nr. 1, 1953.
4. Averbuch V. D. şi Ciuparov A., Jurnal obsceii himii, nr. 19, 1949, p. 857.
5. Pozin M. E., Ghinstling A. M. şi Pocicovschi V. V., Cîteva reacţii mai importante ale procesului de oxidare a minereurilor sulfuroase. Jurnal pricladnoi himii, nr. 12, 1954.
6. Kovalska E., Cinetica prăjirii piritelor. Przemysl chemiczny, nr. 9, 1954.
7. Batuner L. M., Pozin M. E., Metode matematice în tehnica chimică. Editura Tehnică, 1956.

EXPERIMENTAREA UNUI EVAPORATOR PELICULAR

Ing. F. Gotthard şi ing. N. Reusz

În multe procese tehnologice din industria chimică organică, este necesară obţinerea unor substanţe termolabile ca produse distilate sau distilarea unor substanţe care nu pot fi supuse fierberii în masă. Astfel, una dintre problemele principale în producerea plastifianţilor necesari industriei noastre de mase plastice pe bază de clorură de polivinil, substanţe sensibile faţă de acţiunea temperaturii şi cu volatilitate mică, este purificarea acestora prin distilare. Purificarea finală a plastifianţilor se execută totuşi de preferinţă prin distilare, deoarece această operaţie asigură produsului finit calităţile tehnice cerute acestei categorii de substanţe, ca: lipsa volatilelor, aciditate redusă şi culoare deschisă şi afară de aceasta, distilarea dă posibilitatea de a se reduce în mod simţitor volumul operaţiilor tehnologice anterioare.

Distilarea la presiune joasă a plastifianţilor cu greutate moleculară sub 300 este posibilă pînă la 2—3 Torr, dacă sînt stabile pînă la punctul de fierbere corespunzător acestei presiuni, într-o aparatură care nu diferă principial de aparatura în care se distilă la presiune ordinară, afară de dispozitivele care asigură etanşeitatea şi curgerea la presiune joasă. Substanţele care sînt nestabile la temperatura la care tensiunea de vapori este de 2—3 mm col Hg nu pot fi distilate în aparatura industrială prin fierbere în masă, deoarece presiuni mai joase de 2 mm col Hg nu pot fi realizate practic pe suprafaţa de încălzire şi în apropierea acesteia în masa de lichid.

Distilarea substanţelor termolabile a fost realizată la temperaturi sub punctul de fierbere şi la presiuni sub 1 mm col Hg, în aparate de distilare moleculară şi în drum scurt[1, 2, 3], în care substanţele devolatilizate şi degazate anterior curg într-un strat subţire, peliculă, pe suprafaţe de încălzire sub acţiunea acceleraţiei gravităţii sau centrifugale, la o distanţă mai mare sau mai mică de o suprafaţă răcită pe care se condensează moleculele evaporate. Cum debitele de evacuare necesare la presiunile joase de lucru în astfel de instalaţii nu s-au putut realiza încă pe scara capacităţilor de producţie industrială corespunzătoare necesarului nostru de plastifianţi şi cum, pe de altă parte, instalaţiile de fabricaţie dispun numai de abur ce are la limită temperatura necesară distilării în masă chiar a dibutilftalatului, a cărui distilare ne interesa în primul rînd, am construit o instalaţie de evaporare peliculară, care trebuia să îndeplinească două roluri. În primul rînd, permitea obţinerea dibutilftalatului, ca produs distilat cu ajutorul utilităţilor existente în instalaţia de fabricare şi, în al doilea rînd, permitea experimentarea acestei metode de distilare nerealizată încă în ţară pe scară industrială şi care urmează să fie aplicată în cazul plastifianţilor superiori.

Instalaţia, a cărei schemă este redată în fig. 1, se compune din următoarele aparate şi rezervoare:

1) rezervor de materie primă cu un volum util de 3,2 m^3;
2) rezervor de alimentare cu un volum util de 0,2 m^3;
3) evaporatorul pelicular;
4) serpentine de răcire pentru distilat şi reziduu, avînd fiecare o suprafaţă de cîte 0,6 m^2;
5) două colectoare, pentru distilat şi reziduu, cu un volum util de cîte 0,6, respectiv 0,3 m^3 şi
6) pompă de vid cu piston avînd presiunea limită de 2 mm col Hg şi debit de evacuare de 700 m^3/h.

Afară de conducta de aspirare a pompei de vidare şi de pompă, toată instalaţia a fost construită din cupru.

Din motivele arătate mai înainte, experimentarea descrisă în lucrarea de faţă a fost executată cu dibutilftalat, folosindu-se şarje industriale (loturi de 2 000—3 000 kg) obţinute din anhidridă ftalică de la distileria „Vasiova" şi

n-butanol fabricat pe cale fermentativă la „Solventul" - Timişoara. Înainte de evaporare, dibutilftalatul a fost devolatilizat într-un fierbător, la presiunea de 30 mm col Hg şi terialul n-a fost nici devolatilizat mai departe, nici degazat înainte de evaporare.

Dibutilftalatul astfel pregătit s-a depozitat în rezervorul de materie primă. Rezervorul de alimentare, prevăzut cu indicator de nivel, se încarcă prin cădere liberă din rezervorul de materie primă, în porţiuni de cîte 120—140 l. Lichidul este împins de aici în evaporator de către presiunea atmosferică. Debitul de alimentare se măsoară

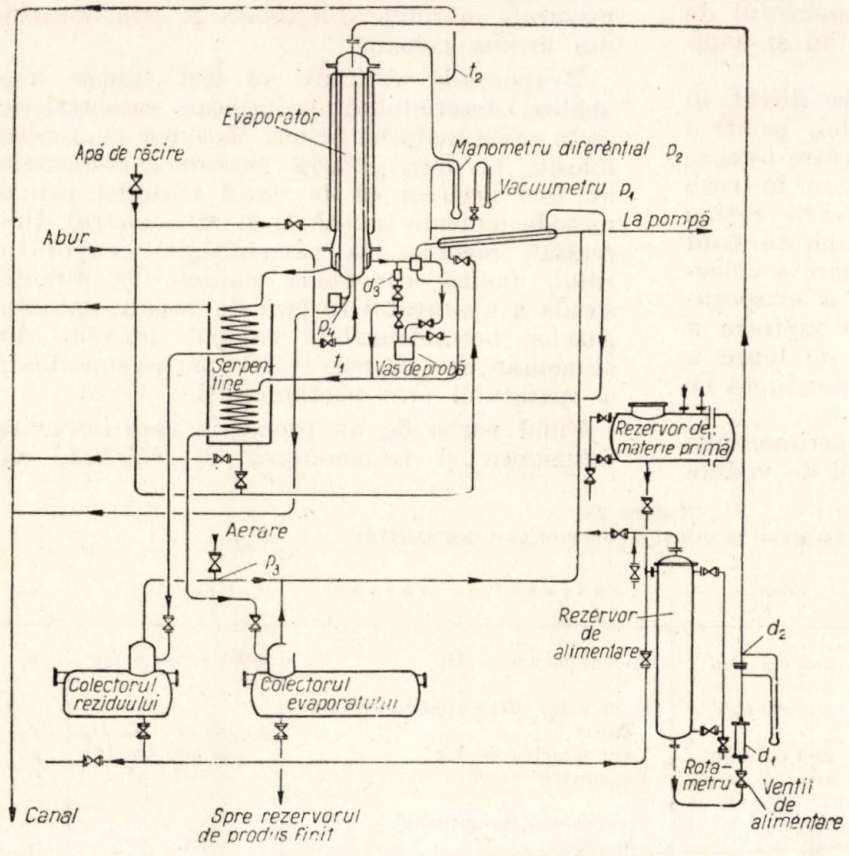


Fig. 1. Schema tehnologică a instalaţiei de evaporare.

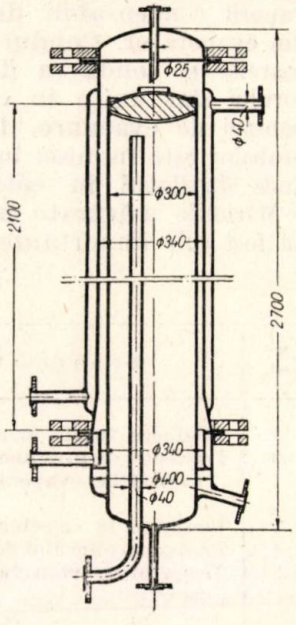


Fig. 2. Evaporatorul pelicular.

160°C, avînd după această operaţie caracteristicile din tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE MATERIEI PRIME

Nr. crt.	Specificare	Unităţi	Valori, met. analiză
1	Densitate	kg/m³	1,044 STAS 3831-53
2	Aciditate % acid ftalic	%	0,15 STAS 3821-53
3	Volatile	%	<1,2 GOST 3967-47
4	Culoare, indice scara iodometrică a materialului diluat cu 81% dibutilftalat incolor	—	16 GOST 3967-47
5	Punct de inflamabilitate	°C	163 STAS 3831-53

Trecerea din instalaţia de devolatilizare în cea de evaporare, s-a făcut la presiunea şi la temperatura ordinară, prin pompare printr-un filtru-presă pentru reţinerea impurităţilor mecanice. De asemenea, avînd în vedere scopul propus, în această fază a experimentării, materialul cu ajutorul unui rotametru pînă la debitul de 20 l/h şi, peste acest debit, cu ajutorul unui manometru diferenţial cu mercur care indică pierderea de presiune provocată de o diafragmă montată în conducta de alimentare.

Evaporatorul, de o construcţie obişnuită (fig. 2), primeşte alimentarea într-un sistem de distilare format din două deversoare circulare, prin care trece consecutiv, al doilea fiind dinţat. Sistemul de distribuire este izolat de încălzirea cilindrului interior printr-un spaţiu umplut cu şamotă. Cilindrul interior este încălzit cu abur saturat, a cărui presiune se reglează cu ajutorul unui ventil între 0 şi 10 ate. Mantaua cilindrului exterior este răcită cu apă. Suprafaţa exterioară a cilindrului interior este prevăzută cu o spirală din sîrmă de cupru, cu diametrul de 3 mm, distanţa între spire pe generatoare fiind de 75 cm.

Reziduul neevaporat trece prin serpentina răcită într-o baie de apă şi intră în colectorul de reziduu. Condensatul de pe cilindrul exterior trece printr-o altă serpentină, aşezată în aceeaşi baie de apă şi intră în colectorul distilatului. Ambele colectoare sînt prevăzute cu sticle de observaţie, legături la pompa de

evacuare şi racorduri de golire. Aerarea colectoarelor se face printr-un robinet montat pe conducta de evacuare a acestora, după robinetul ce permite izolarea lor din partea pompei de evacuare. Reziduul poate fi golit din colectorul respectiv sau recirculat la rezervorul de alimentare după aerarea colectorului şi aspirarea aerului din rezervor.

Evacuarea evaporatorului se face direct în conducta de scurgere a distilatului, printr-o ţeavă care are o uşoară înclinaţie către evaporator şi este prevăzută cu o manta în care circulă apa de răcire. Această ţeavă reţine vaporii condensabili din gazele aspirate cald din evaporator. Conducta de evacuare a colectoarelor şi conducta de evacuare a evaporatorului sînt unite în conducta de aspirare a pompei de evacuare. Dispozitivul de luare a probelor este montat în paralel în conducta ce duce distilatul în colector.

Mărimile măsurate în cursul experimentării au fost cele importante din punctul de vedere al exploatării instalaţiei şi, în special, cele care determină debitul de evaporare în diferitele condiţii de lucru. Aceste mărimi sînt redate în tabela 2.

În fig. 1 sînt indicate punctele în care sînt măsurate mărimile din tabela 2, prin notaţiile din ultima coloană.

Evaporatele obţinute au fost supuse unei analize, determinîndu-se aceleaşi caracteristici ca în cazul materiei prime. Metodele de analiză folosite la determinarea acestor caracteristici au fost aceleaşi ca în cazul materiei prime, metode indicate în tabela 1. Manometrul diferenţial, racordat la extremităţile evaporatorului, indică eventuala curgere în direcţie axială a aparatului în faza de vapori, datorită gazelor necondensabile ce pot proveni din alimentare sau pot pătrunde în partea superioară a aparatului prin neetanşeităţi.

Fiind vorba de un proces în care intervine difuziunea şi transmiterea de căldură, am

Tabela 2

MĂRIMILE MĂSURATE ÎN CURSUL FUNCŢIONĂRII INSTALAŢIEI

Nr. crt.	Specificare	Unităţi	Aparatul de măsură	Precizia	Not.
1	Presiunea totală în evaporator	mm col Hg	Vacuummetru cu Hg	±0,2 mm col Hg	p_1
2	Diferenţa de presiune între extremităţile evaporatorului	mm col apă	Manometru diferenţial cu dibutilftalat	±0,05 mm col Hg	p_2
3	Presiunea în colectoare	mm col Hg	Vacuummetru cu Hg	± 0,2 mm col Hg	p_3
4	Presiunea aburului de încălzire	ate	Manometru metalic	~0,1 ate	p_4
5	Temperatura aburului de încălzire	°C	Termometru înregistrator 0—200°C	1°C	t_1
6	Temperatura apei de răcire după evaporator	°C	Termometru înregistrator 0—200°C	1°C	t_2
7	Debitul de alimentare	l/h	Rotametru 0—20 l/h	0,2 l/h	d_1
			Manometru diferenţial 20—100 l/h	0,4 l/h	d_2
8	Debitul de distilat	l/h	Pulsometru 0—100 l/h	0,2 l/h	d_3

Tabela 3

VARIAŢIA DEBITULUI DE EVAPORARE ÎN FUNCŢIE DE DEBITUL DE ALIMENTARE ŞI DE TEMPERATURA DE ÎNCĂLZIRE, LA PRESIUNEA TOTALĂ DE 3 mm col Hg

G_0, 30—32 kg/h						G_0, 40 kg/h						G_0, 60 kg/h					
Temperatura de încălzire, °C	Debit de evaporare, kg/h	Acid ftalic %	Punct inflam. °C	Densitate g/cm³	Culoare indice iod	Temperatura de încălzire, °C	Debit de evaporare kg/h	Acid ftalic %	Punct inflam. °C	Densitate, g/cm³	Culoare indice iod	Temperatura de încălzire, °C	Debit evaporare, kg/h	Acid ftalic, %	Punct inflam. °C	Densitate g/cm³	Culoare indice iod
154	8	0,12	172,5	1,0453	9	158	7,5	—	179	1,0438	12	154	7,5	0,086	171	1,0453	16
162	10	—	—	—	—	159	6	0,06	170	1,0436	9—12	166	8,5	0,07	170	1,044	12—16
166	13	0,03	171	1,0453	5	166	10	0,04	172	—	7—9	168	8	0,09	172	—	16
168	13,1	0,04	172	1,045	—	167	12,5	0,06	173	1,0442	—	168,5	10	0,08	172	1,0445	9
168,5	16,6	0,056	173	1,0452	—	168	12	0,05	174	1,044	—	169,5	11	0,12	172	1,0438	9
172,5	21	0,08	176	1,0455	4	169,5	15	0,072	175	1,0445	7	172	12,5	0,08	174	1.0442	7—9
173	20,5	0,06	177	1,046	4	172	18,5	0,05	175	1,045	—	174	18,5	0,05	174	1,0437	7
176	30	0,030	177	1,0460	—	178	32	0,04	176	1,045	—	174,5	16	0,06	173	1,044	—
176,5	31	0,024	178	1,0463	<3	178,5	36	0,03	178	1,0460	—	176	19	0,06	175	1,045	—
179	30	—	—	—	—	179	35	0,03	177	1,0458	—	176,5	22	0,056	176	1,044	—
179	30	0,04	181	1,0463	<3	179	34	0,03	178	1,046	—	178	22,5	0,072	176	1,045	—
—	—	—	—	—	—	179	31	0,032	177	1,0463	4	178	26	0,06	177	1,045	4
—	—	—	—	—	—	179,5	36	0,036	179	—	—	179,5	30	0,05	176	1,045	—
—	—	—	—	—	—	179,5	38	0,038	179	1,0453	<3	180	35	0.05	179	1,0450	—
—	—	—	—	—	—	180	39	0,032	179	1,0455	—	182	43	0,04	180	1,0457	3
—	—	—	—	—	—	180	39,5	0,036	180	1,0460	—	182	48	0,048	182	1,0461	3
—	—	—	—	—	—	181	36,5	0,040	180	1,0462	<3	184	50	0,12	180	1,0454	3

considerat că variabilele care determină debitul de evaporare pot fi determinate măsurînd:

1) presiunea totală în evaporator;
2) temperatura de încălzire;
3) debitul de alimentare;
4) temperatura de răcire.

scade cu creşterea debitului de alimentare. Bisectoarea axelor de coordonate reprezintă condiţii de lucru în care întreaga cantitate alimentată pe suprafaţa de încălzire este evaporată, respectiv se alimentează mai puţin decît poate fi evaporat în condiţiile de lucru

Tabela 4

VARIAŢIA DEBITULUI DE EVAPORARE ÎN FUNCŢIE DE DEBITUL DE ALIMENTARE ŞI TEMPERATURA DE ÎNCĂLZIRE, LA PRESIUNEA TOTALĂ DE 5 mm col Hg

G_0, 30–32 kg/						G_0, 40 kg/h						G_0, 60 kg/h					
Temperatura de încălzire, °C	Debit de evaporare, kg/h	Acid ftalic %	Punct de inflamabilitate, °C	Densitate, g/cm³	Culoare indice iod	Temperatura de încălzire, °C	Debit de evaporare, kg/h	Acid ftalic, %	Punct de inflamabilitate, °C	Densitate, g/cm³	Culoare indice iod	Temperatura de încălzire, °C	Debit de evaporare, kg/h	Acid ftalic %	Punct de inflamabilitate °C	Densitate g/cm³	Culoare indice iod
178	18	0,05	169	1,0453	7	177,5	9	0,06	165	1,0448		180	9	0,08	167	1,039	>16
182	16	0,05	170	1,0460		178,5	11	0,06	164	1,0456	7	185,5	20	0,12	171	1,0442	
185	24	0,06	175	1,0464	5	178	12	0,05	165	1,0452	5–7	185	19	0,10	172	1,0450	9
183	20	0,05	173	1,0458	3–5	185	32,5	0,07	172	1,0459	5	182	12	0,08	170	1,038	7
						184	20	0,110	170	1,0461	5						

Dintre aceste variabile am menţinut constantă, practic în toate încercările, temperatura de răcire a cilindrului exterior al evaporatorului (25°C) şi am executat serii de determinări, menţinînd constantă pe fiecare serie presiunea totală din evaporator (la 3 şi 5 mm col Hg) şi variind temperatura de încălzire a cilindrului interior al evaporatorului la valori determinate ale debitului de alimentare. Rezultatele determinărilor sînt redate în tabelele 3 şi 4, respectiv în fig. 3.

Debitele şi temperaturile au fost măsurate la aproximativ 30 minute după stabilirea regimului, adică după ce parametrii măsuraţi nu au mai prezentat variaţii peste limita erorii determinării respective, ceea ce este suficient, deoarece valoarea debitului de evaporare se modifică aproape imediat după modificarea unuia dintre parametrii care o determină. Măsurătorile peste presiunea de 5 mm col Hg nu prezintă importanţă practică în cazul dibutilftalatului, deoarece—în condiţiile cercetate—debitele de evaporare sînt foarte mici la presiuni mai mari.

În fig. 5 sînt reprezentate rezultatele determinărilor obţinute la presiunea totală de 3 mm col Hg, în apropierea temperaturilor de 166, 170, 176, 178, 179 şi 180°C, pe diagrama debit de alimentare — debit de evaporare. Se poate observa că, după depăşirea unui maxim dat de condiţiile de lucru, debitul de evaporare

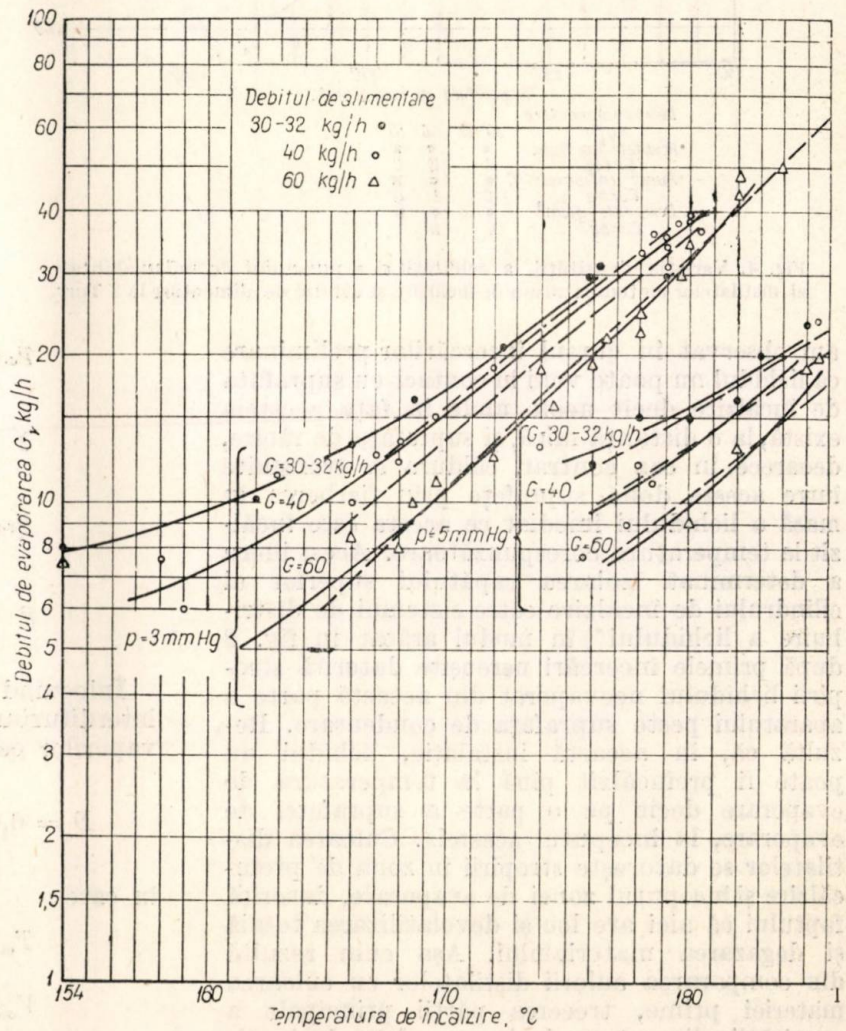


Fig. 3. Variaţia debitului de evaporare cu temperatura de încălzire şi debitu de alimentare la presiunile de 3–5 mm col Hg.

date. În aceste condiţii nu se obţine reziduu, ceea ce este practic posibil, datorită faptului

că reziduul neevaporabil reprezintă mai puțin de 0,2% din amestecul inițial.

Afară de necesitatea unei etanșeități perfecte, în special a sistemului de alimentare,

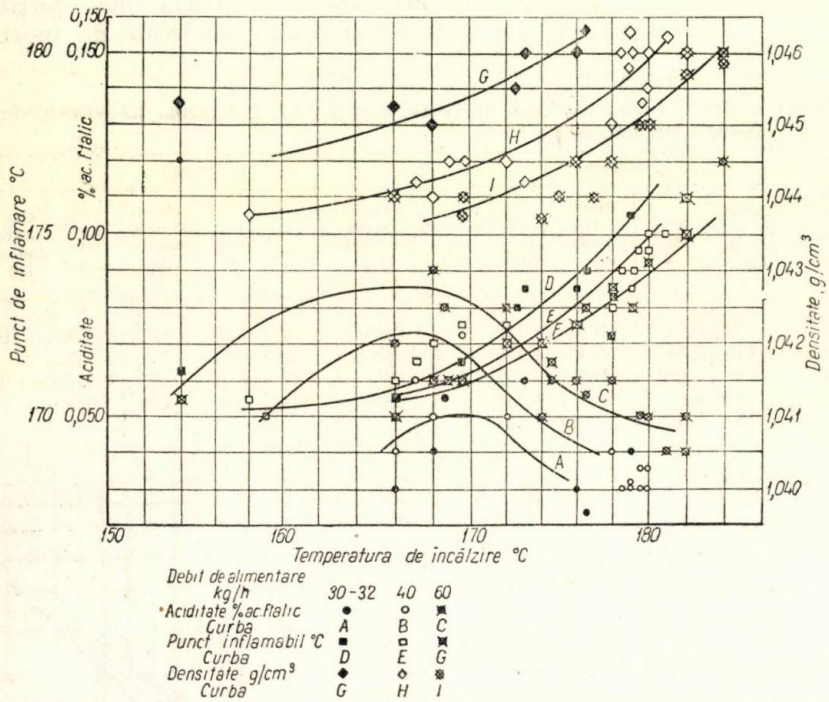


Fig. 4. Variația densității, a acidității și a punctului de inflamabilitate al distilatelor cu temperatura de încălzire și debitul de alimentare la 3 Torr.

am observat în cursul încercărilor preliminare că lichidul nu poate veni în contact cu suprafața de încălzire decît acolo unde în fața acesteia există, la o distanță mică, și suprafața de răcire, deoarece, în caz contrar, căldura se transmite între aceste două suprafețe prin fierberea în masă a lichidului imediat ce acesta este încălzit la temperatura corespunzătoare. Acest lucru a determinat izolarea capătului superior al cilindrului de încălzire către sistemul de distribuire a lichidului*) în modul arătat în fig. 2 după primele încercări nereușite datorită stropirii lichidului neevaporat din această parte a aparatului peste suprafața de condensare. Rezultă că, în această instalație, lichidul nu poate fi preîncălzit pînă la temperatura de evaporare decît pe o parte a suprafeței de evaporare, la începutul acesteia. Culoarea distilatelor se datorește stropirii în zona de preîncălzire și începutul zonei de evaporare, datorită faptului că aici are loc și devolatilizarea totală și degazarea materialului. Așa cum rezultă din compararea culorii distilatelor cu culoarea materiei prime, trecerea părții principale a cantității alimentate de la suprafața de încălzire la suprafața de condensare, 96—98% are loc prin evaporare și nu prin fierbere în masă. În cazul din urmă, reziduul colorat ar trece practic în întregime, purtat de faza lichidă, peste distanța mică (mai puțin de 20 mm) dintre pelicula caldă și cea rece.

Trecerea prin faza de vapori a unui lichid de pe o suprafață încălzită pe o suprafață răcită atunci cînd distanța dintre aceste suprafețe este mult mai mare decît drumul liber mijlociu al moleculelor considerate, iar temperatura suprafeței de evaporare este sub punctul de fierbere, este determinată de difuziunea vaporilor prin gazul necondensabil dintre aceste suprafețe nepermeabile față de gaz, de la suprafața caldă la cea rece. Debitul transportat de această difuziune rezultă din relația (1):

$$N_a = \frac{D.P}{R.T.\delta} \cdot \frac{p_{a,1} - p_{a,2}}{p_{b,m}} \qquad (1)$$

în care:

N_a este debitul specific de evaporare mol/cm² . s;

D — coeficientul de difuziune, cm²/s;

P — presiunea în sistem, at;

$p_{a,1}$ — presiunea parțială a componentului condensabil pe suprafața încălzită, Torr;

$p_{a,2}$ este presiunea parțială a componentului condensabil pe suprafața răcită, Torr;

δ — distanța dintre suprafața caldă și cea rece, cm;

$$p_{b,m} = \frac{p_{a,1} - p_{a,2}}{\ln \frac{(p - p_{a,2})}{(p - p_{a,1})}}$$

p — presiunea totală în sistem, Torr.

Înlocuind în (1) expresia coeficientului de interdifuziune al gazului necondensabil și al vaporilor ce difuzează în sens opus,

$$D = 0{,}0043 \frac{T_m^{3/2}}{P\left(V_a^{1/3} + V_b^{1/3}\right)^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}} \qquad (2)$$

în care:

T_m este temperatura absolută medie din sistem, °K;

$V_{a,b}$ — volumul molecular al substanței condensabile, respectiv al celei necondensabile, cm³/mol;

$M_{a,b}$ — greutatea moleculară a vaporilor condensabili, respectiv a celor necondensabili.

*) Indicație primită de la prof. Em. A. Bratu.

Rezultă :

$$N_a = \frac{0\,0043\ T_m^{1/2}}{R.\delta.\left(V_a^{1/3}+V_b^{1/3}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_a}+\frac{1}{M_b}} \ln \frac{(p-p_{a,2})}{(p-p_{a,1})} \quad (3)$$

Admiţînd că gazul necondensabil care se opune difuziunii vaporilor de dibutilftalat este n-butanolul introdus cu alimentarea (p. f. la 3 mm col Hg = 11°C), înglobînd apoi şi caracteristicile substanţelor într-o singură constantă şi trecînd la sistemul de unităţi tehnice, obţinem din (3) :

$$G = 0{,}023 \ . \ s \ . \ \frac{T_m^{1/2}}{x} \ . \ \lg \frac{(p-p_{a,1})}{(p-p_{a,2})} \quad (4)$$

în care :

G este debitul de evaporare, kg/h ;
s — secţiunea medie de trecere a vaporilor, m² ;
x — distanţa dintre suprafaţa încălzită şi suprafaţa răcită, m.

Suprafaţa totală a cilindrului de încălzire, S, se împarte în două zone. În partea superioară este zona de preîncălzire cu suprafaţa S_p, din care apoi lichidul curge în zona de evaporare cu suprafaţa S_e. Admiţînd că în prima zonă lichidul intră la temperatura de alimentare t_0 şi este încălzit pînă la temperatura de evaporare t_1 de către aburul ce se condensează în interiorul cilindrului de încălzire la temperatura t'_1 şi dacă mai admitem că în zona de preîncălzire nu are loc evaporare, rezultă că :

$$c.G_0.(t_1 - t_0) = k_p.S_p \cdot \frac{t_1 - t_0}{\ln \dfrac{t'_1 - t_0}{t'_1 - t_1}} \quad (5)$$

în care :

c este căldura specifică a lichidului ce curge în peliculă peste suprafaţa de încălzire, kcal/kg°C ;
G_0 — debitul de alimentare, kg/h ;
k_p — coeficientul total de transmitere a căldurii de la aburul de încălzire la suprafaţa de evaporare în zona de preîncălzire, kcal/m² h °C ;

sau :

$$S_p = \frac{c \ . \ G_0}{k_p} \ . \ \ln \frac{(t'_1 - t_0)}{(t'_1 - t_1)} \quad (6)$$

În zona de evaporare :

$$k_e \cdot S_e \cdot (t'_1 - t_1) = G.r \quad (7)$$

în care :

k_e este coeficientul total de transmitere a căldurii de la aburul de încălzire la suprafaţa de evaporare în zona de evaporare, kcal/m² h°C ;
S_e — suprafaţa zonei de evaporare, m² ;
r — căldura de vaporizare a lichidului, kcal/kg.

Deoarece :

$$\varphi \cdot S = S_e + S_p,$$

în care :

S este suprafaţa totală de transmitere a corpului de încălzire a evaporatorului, m² ;
φ — raportul dintre secţiunea medie de trecere a vaporilor şi suprafaţa de evaporare care ţine seamă şi de acoperirea incompletă a suprafeţei de încălzire, iar în primă aproximaţie $s = S_e$, rezultă :

$$G = 0{,}023 \left[\varphi . S - 2{,}3 \frac{c.G_0}{k_p} \cdot \lg \frac{(t'_1 - t_0)}{(t'_1 - t)} \right] \frac{T_m^{1/2}}{x} \lg \frac{(p - p_{a,2})}{(p - p_{a,1})} . \quad (8)$$

Dacă se cunosc coeficienţii de transmitere k_e şi k_p, relaţia (7) împreună cu relaţia (8) ne permite calcularea, prin aproximaţii succesive, a debitului de evaporare şi a temperaturii suprafeţei peliculei, căreia îi corespunde presiunea parţială $p_{a,1}$, pe diagrama tensiunilor de vapori ai componentului condensabil. Calculul coeficientului parţial de transmitere perete-peliculă [4] ne dă valoarea de 105 kcal/m² h °C (celelalte rezistenţe termice pot fi neglijate). Experimental, încălzind o peliculă de dibutilftalat în acelaşi aparat la debite de 60—90 l/h, la temperatura de 110—125°C şi la presiunea ordinară, am obţinut $k = 120$ kcal/m² h °C, ceea ce corespunde în aceste condiţii coeficientului total de transmitere în zona de preîncălzire. Deoarece mecanismul de transmitere a căldurii nu diferă în mod esenţial în cele două zone, fiind vorba de evaporare şi nu de fierbere, am admis pentru simplificare $k_e = k_p = k = 120$ kcal/m² h °C. Rezultatul calculului numeric pe baza relaţiilor (6) şi (7) este redat în tabela 5. În fig. 3 şi 4, punctele reprezentative ale rezultatului calculului sînt unite prin linii întrerupte.

Tabela 5

REZULTATUL CALCULULUI NUMERIC PE BAZA RELAŢIILOR (7) ŞI (8)

DEBITUL DE ALIMENTARE G_0, kg/h

40			60			80		
Temperatura de încălzire t_1, °C	Suprafaţa, S_p, m²	Debit de evaporare, G, kg/h	Temperatura de încălzire t_1, °C	Suprafaţa, S_p, m²	Debit de evaporare, G, kg/h	Temperatura de încălzire t_1, °C	Suprafaţa, S_p, m²	Debit de evaporare, G, kg/h
Presiunea totală în evaporator p = 3 mm col Hg								
165	0,55	10	165	0,817	8,6	165	1,1	6,3
170	0,52	16,7	170	0,78	13,8	170	1,04	11
180	0,38	40	180	0,57	36	180	1,76	31
Presiunea totală în evaporator p = 5 mm col Hg								
176	0,57	12,5	176	0,85	10	176	1,14	7,5
180	0,536	15,3	180	0,804	12,5	180	1,07	9,8
185	0,48	24	185	0,72	20	185	0,96	16

Se observă că, în condițiile de lucru considerate, rezultatul calculului este în concordanță satisfăcătoare cu datele experimentale, cu toate ipotezele simplificatoare pe care le-am introdus. Diferențele dintre determinările experimentale și calcul, cum și dispersia punctelor

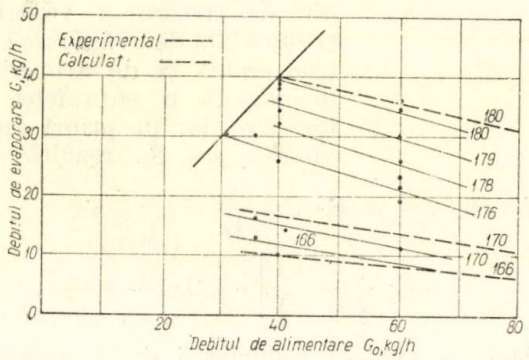


Fig. 5. Variația debitului de evaporare cu debitul de alimentare la diferite temperaturi de încălzire și presiune 3 mm col Hg.

reprezentative pe diagramele 3 și 4, se datoresc în mare parte acestora și se pot explica în special prin următoarele :

1. Distanța dintre suprafața de evaporare și cea de condensare este mai mică decît valoarea folosită în calcul (0,020 m) și nu este uniformă pe toată lungimea evaporatorului.

2. Coeficientul total de transmitere nu este în realitate egal între cele două zone și nu este constant de-a lungul aceleiași zone și nici în toate condițiile de lucru.

3. Debitul de alimentare variază în cursul unei încercări peste precizia determinării debitelor în modul descris, din cauza imperfecțiunilor modului de construire a sistemului de alimentare.

4. Presiunea aburului de încălzire are variații de scurtă durată pe care termometrul înregistrator nu le percepe, dar care provoacă variații sensibile ale debitului de evaporare.

5. Gazul necondensabil conține și alte gaze venite cu alimentarea nedegazată, în afară de *n*-butanol.

6. Distribuția alimentării pe perimetrul cilindrului de încălzire nu este perfect uniformă, astfel încît nici vitezele nu sînt egale pe tot perimetrul aceleiași secțiuni, ceea ce are consecințe asupra transmiterii căldurii și asupra evaporării.

7. Evaporarea începe și în zona de preîncălzire.

8. În calcule, am neglijat rezistența termică a peliculei de condensat.

9. Coeficientul unghiular mai mare al dreptelor ce reprezintă datele experimentale față de dreptele calculate în fig. 4 arată că valoarea coeficientului total de transmitere real este mai mică decît valoarea folosită în calcule. Valoarea corectată a coeficientului mediu total de transmitere este de aproximativ 110 kcal/m² h °C, apropiindu-se astfel mai mult de valoarea calculată [4].

10. Metoda de calcul neglijează faptul că în faza vapori are loc o curgere în direcția axului cilindrului de încălzire, peste care se mai suprapune — desigur — și efectul unei convecții libere întreținute de diferența de temperatură.

Efectul acestor factori asupra debitului de evaporare se compensează însă reciproc în mare măsură în condițiile cercetate și, cu toate acestea, relațiile (7) și (8) permit calcularea unor mărimi ce nu pot fi măsurate direct, cum este temperatura de evaporare, presiunea parțială a gazului necondensabil și condensabil și altele, pe baza cărora putem cunoaște mai bine fenomenul. De asemenea, pe baza relațiilor deduse putem compara influența relativă a diferiților factori care determină debitul de evaporare.

Astfel, temperatura de evaporare ce rezultă din relațiile (7) și (8) permite calcularea diferenței de temperatură dintre suprafața de evaporare și temperatura agentului de încălzire Δt, care crește cu temperatura de încălzire, datorită rezistenței gazului inert față de difuziunea vaporilor condensabili (creșterii debitului de evaporare), iar în variația acestei diferențe de temperatură deosebim două domenii:

— Un domeniu în care temperatura de evaporare este mult sub punctul de fierbere al lichidului. Creșterea Δt are loc concomitent cu o creștere comparabilă a temperaturii peliculei și descreșterea presiunii parțiale a gazului inert pe suprafața de evaporare. În acest domeniu, variația temperaturii de încălzire nu influențează mnlt debitul de evaporare.

— Un domeniu în care temperatura de evaporare se apropie mult de punctul de fierbere al lichidului considerat. Creșterea Δt rezultă practic numai din creșterea temperaturii de încălzire, deoarece temperatura de evaporare crește numai foarte puțin, presiunea parțială a gazului inert pe suprafața de evaporare fiind mică față de presiunea totală. În același timp, creșterii Δt îi corespunde o creștere aproape proporțională a debitului de evaporare.

Acest lucru se datorește faptului că în zona de evaporare căldura transmisă de la agentul de încălzire la suprafața de evaporare este o funcție liniară a Δt, iar transportul de masă este o funcție logaritmică a presiunilor parțiale.

Procedeul cunoscut de evaporare a lichidelor sub punctul de fierbere și la presiuni ce se află peste limita curgerii moleculare pe distanța dintre suprafața de evaporare și cea de condensare permite, în afara distilării lichidelor termosensibile, fără descompuneri, distilarea amestecurilor ce nu pot fi vaporizate prin fierbere în masă din alte motive (de exemplu, recuperarea hidrocarburilor dizolvate micelar în soluții apoase de detergenți). În afara simplității instalațiilor de acest fel, debitele de vaporizare pe unitatea de suprafață ce se pot realiza într-o astfel de aparatură depășesc cu mult pe cele din instalațiile obișnuite de distilare.

Bibliografie

1. Javoronkov N. M., Maier A. I., Separarea amestecurilor prin distilare moleculară. Metode și procese ale tehnologiei chimice, Ed. Academiei St. U.R.S.S., 1955.
2. Spence L. U., Falling-Film High Vacuum Still, Ind. Eng. Chem. 1950, septembrie.
3. Benner F. C., Di Nadro A., Remote Condenser Falling Film High Vacuum Still, Ind. Chem., 1950, septembrie.
4. Hahnemann H. W., Strömung und Wärmeübergang in Rieselfilmen, V. D. I. Ztg. 100, 1958, nr. 2, 11, ianuarie, 60.

Profităm de această ocazie pentru a mulțumi din nou călduros tuturor celor care au colaborat la realizarea lucrărilor, în special prof. Em. A. Bratu, *pentru sprijinul și interesul viu cu care a urmărit încercările noastre, cum și tuturor colegilor de la „Solventul" și conducerii întreprinderii.*

CU PRIVIRE LA PROCESUL DE AMESTECARE I

E. Ruckenstein şi O. Smigelschi

Scopul principal al acestei lucrări este să propună o metodă experimentală pentru studiul amestecării longitudinale a unui lichid prin care barbotează un gaz sau prin care trece un ansamblu de picături. Metoda poate fi extinsă şi la alte cazuri (de pildă, cazul amestecării într-un fluid care curge printr-un pat fix). Lucrarea conţine şi o parte teoretică în care sînt examinate modelele propuse în legătură cu procesul de amestecare. Menţionăm faptul că aceste probleme prezintă interes practic, ele intervenind în procese frecvente în industria chimică, cum ar fi de exemplu: extracţia lichid-lichid, problema barbotării, procese în coloane cu umplutură etc.

Modelele folosite în studiul procesului de amestecare

Această parte a lucrării conţine unele comentarii care privesc: 1) amestecarea într-un fluid care curge printr-un pat fix; 2) amestecarea într-un fluid care curge printr-un vas de reacţie prevăzut cu agitator; 3) amestecarea într-un fluid prin care curge un alt fluid.

1. Problema amestecării longitudinale într-un fluid care curge în mod continuu printr-un tub a primit în ultima vreme o atenţie deosebită. Un număr de lucrări a fost consacrat, de pildă, amestecării axiale într-un fluid care curge printr-un pat fix [1, 2, 3, 4]. Procesul hidrodinamic de curgere poate fi analizat, în aceste cazuri, determinînd pe cale experimentală, prin cercetarea modului de propagare a unei perturbaţii (schimbarea bruscă a concentraţiei unui component la intrarea fluidului în tub, introducerea practic instantanee a unei anumite cantităţi dintr-un component la intrarea fluidului în tub, varierea sinusoidală sau după o altă lege a concentraţiei unui component la intrare) prin sistem, funcţia de distribuţie a timpilor de rămînere [1, 2]*). În privinţa interpretării fizice a rezultatelor obţinute pe această cale, remarcăm că ea a fost făcută, în cazul curgerii printr-un pat fix, cu ajutorul unui model „difuzional" sau cu ajutorul unui model „celular". În modelul „difuzional" se consideră că dispersia materiei se datoreşte unui proces difuzional (deci un proces care ascultă de o lege de tipul legii lui Fick) suprapus peste unul convectiv. Într-adevăr, în cazul unui fluid care curge printr-un pat fix, viteza unui element de fluid suferă fluctuaţii în jurul unei valori medii şi deci funcţiunea de distribuţie a timpilor de rămînere poate fi interpretată ca rezultatul suprapunerii unor fluctuaţii peste o curgere cu viteza medie*). Deoarece este firesc ca aceste fluctuaţii de viteză să aibă o aceeaşi valoare medie**) şi o aceeaşi frecvenţă la trecerea fluidului peste oricare dintre rîndurile de particule solide, înseamnă că un anumit proces elementar este repetat de un număr mare de ori. Cum orice proces care ascultă de o lege de tipul ecuaţiei lui Fick poate fi considerat ca alcătuit dintr-un proces elementar repetat de un număr mare de ori, rezultă că transportul axial de materie datorit acestor fluctuaţii ascultă de o astfel de lege***).

Dacă numărul lui Reynolds este suficient de mare, este posibil ca amestecarea provocată de fluctuaţiile de viteză să fie suficient de intensă pentru ca concentraţiile să fie practic constante în golurile („celula") dintre două rînduri succesive de particule solide. În acest caz, putem considera că patul fix este analogul unui număr de vase perfect agitate, dispuse în serie în direcţia curgerii fluidului. Modelul „celular" al amestecării este într-un anumit sens o consecinţă asimptotică a modelului difuzional (în sensul că procesul elementar care este repetat de un număr mare de ori corespunde unei amestecări perfecte într-o celulă). Faptul că procesul elementar este repetat de un număr mare de ori conduce la modelul „difuzional"****); pe de altă parte, faptul că amestecarea în fiecare celulă este perfectă, conduce la modelul „celular". Este deci firesc ca cele două modele

*) Dacă V este debitul de fluid, $Vf(t)\,dt$ reprezintă debitul destinat să rămînă în sistem un timp cuprins între t şi $t + dt$. Funcţiunea $f(t)$ poartă numele de funcţiune de distribuţie a timpilor de rămînere.

*) Semnalăm analogia dintre acest proces de curgere (care nu este neapărat turbulent) cu mişcarea turbulentă a unui fluid printr-un tub.

**) Este vorba despre $\sqrt{\overline{u'^2}}$, $\overline{u'^2}$ fiind valoarea medie a pătratului fluctuaţiei.

***) Analogul, în cazul procesului de amestecare macroscopică al coeficientului de difuziune moleculară, va fi numit coeficient de amestecare.

****) Remarcăm că, de fapt, modelul „difuzional" este tot un model „celular" în care procesul din fiecare celulă poate fi mai mult sau mai puţin precizat. Fiecare „celulă" are o înălţime de ordinul de mărime al diametrului D_p al particulelor solide.

Deoarece, conform formulei lui Einstein, coeficientul de amestecare E este dat de expresia:

$$2E = \frac{D_p^2}{\tau},$$

folosind pentru timpul τ ecuaţia $\tau = \frac{D_p}{v}$, în care v este viteza medie a fluidului, se obţine

$$2E = D_p v.$$

Valabilitatea ultimei ecuaţii este limitată doar de condiţiile de valabilitate ale expresiei lui τ.

să nu conducă la rezultate esențial diferite, dacă numărul de celule este suficient de mare. Aceste argumente au fost aduse într-o lucrare precedentă [5]. Menționăm de asemenea faptul că folosirea unui model difuzional, într-o problemă înrudită, a fost sugerată de unul dintre noi în 1948 [6].

2. În cazul unui vas de reacție care este prevăzut cu agitator și care funcționează continuu, funcția de distribuție a timpilor de rămînere este în mod obișnuit calculată presupunîndu-se amestecare perfectă. Remarcăm faptul că dacă amestecarea nu este perfectă, se poate — în principiu — asimila vasul de reacție cu un număr de vase mai mici („celule") egale între ele și perfect amestecate, dispuse în serie în direcția curgerii fluidului. Un astfel de model nu pare a fi prea apropiat de realitate. S-ar putea eventual considera un alt model, bazat pe ipoteza că amestecarea provocată de agitator se datorește recirculării unei fracțiuni din debitul de lichid, de la locul de părăsire al vasului la locul de intrare.

3. Dacă în loc să avem un singur fluid am avea două fluide care curg continuu, fie în contracurent, fie în echicurent sau curent încrucișat și între cele două fluide are loc un schimb de materie, problema calculului transportului de materie de la o fază la alta se complică. Să presupunem că cunoaștem funcțiunile de distribuție a timpilor de rămînere ale celor două fluide. Dacă am considera că transportul de materie de la unul dintre fluide la celălalt fluid depinde numai de concentrația componentului respectiv în unul dintre fluide, atunci cunoașterea funcției de distribuție a timpilor de rămînere ne-ar permite să calculăm cantitatea de materie schimbată între cele două faze. Un astfel de caz poate fi ușor imaginat. Să considerăm, de pildă, o absorbție în contracurent a unui component dintr-un gaz care barbotează printr-un lichid și că în lichid se petrece o reacție chimică extrem de rapidă de îndată ce acest component ajunge în lichid (deci concentrația acestui component în lichid este egală cu zero chiar la interfață). Numărul de moli transportați pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, de la bulă, are în acest caz expresia :

$$n = kc,$$

k fiind coeficientul de transfer de materie și c concentrația molară medie în bulă a componentului respectiv. Să presupunem, pentru simplificare, că toate bulele au același diametru. Vom avea deci pentru fiecare bulă, presupunînd și că raza ei R rămîne constantă

$$-\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{dc}{dt} = 4\pi R^2 k c,$$

în care t este timpul.

Deci :

$$c = c_i e^{-\frac{3k}{R}t},$$

c_i reprezentînd valoarea lui c la intrarea gazului în aparatul de absorbție.

Numărul de moli din componentul respectiv care s-au dizolvat în lichid este deci dat de expresia :

$$V \int_0^\infty c_i \left(1 - e^{-\frac{3k}{R}t}\right) f(t)dt,$$

în care V reprezintă cantitatea de gaz, exprimată în m^3, care este introdusă în sistem. Se pot da și alte exemple similare.

În mod obișnuit transportul de materie dintre gaz și lichid depinde și de concentrația componentului respectiv în elementele de volum de lichid cu care se întîlnește bula de gaz, informație care nu este conținută în funcțiunile de distribuție a timpilor de rămînere *). Deci, cunoașterea funcțiunilor de distribuție a celor două fluide nu ne permite să analizăm transportul de materie care are loc între ele. Din acest motiv, este în general necesar să pornim de la început de la un model al procesului. Într-o serie de lucrări publicate din 1950 [5, 6, 9, 10] am propus un model difuzional și unul celular pentru astfel de procese.

O metodă experimentală pentru studiul amestecării

După cum am mai menționat, scopul principal al acestei lucrări este să propună o metodă pentru determinarea coeficientului de amestecare. Metoda va fi aplicată în prezenta lucrare la cazul amestecării provocate de către un ansamblu de picături într-un lichid ce se găsește într-un tub.

Metoda de determinare a coeficientului de amestecare folosește o reacție rapidă (practic instantanee) și ireversibilă (reacția de neutralizare a HCl cu NaOH) și constă în determinarea, funcție de timp, a poziției unui front de reacție dintre o soluție apoasă de NaOH situată în partea inferioară a unui tub vertical și o soluție apoasă de HCl situată în partea superioară a aceluiași tub. Fie un tub suficient de lung plin cu lichid, împărțit perpendicular pe direcția de curgere a ansamblului de picături, cu ajutorul unei plăci, în două zone practic semiinfinite, și fie c_A și c_B concentrațiile celor doi componenți care vor reacționa chimic. În momentul inițial, concentrația componentului A (HCl de pildă) în zona superioară este constantă și egală cu $c_{A,i}$, concentrația componentului B în aceeași zonă fiind egală cu zero. În același moment, concentrația componentului A în zona inferioară este nulă, iar concentrația com-

*) O observație similară a fost făcută de Kramers [7] și de Danckwerts [8] care remarcă că cunoașterea funcției de distribuție a timpilor de rămînere nu permite calculul conversiei într-un reactor continuu decît pentru reacții monomoleculare.

ponentului B (NaOH, de pildă) este constantă și egală cu $c_{B,i}$. Dacă scoatem placa care separă cele două zone (placa este perforată pentru a permite trecerea picăturilor înainte de scoaterea ei; ea nu permite însă înainte de scoatere amestecarea între ele a elementelor de lichid din cele două zone) amestecarea provocată de ansamblul de picături face ca frontul de reacție dintre cei doi componenți să se deplaseze cu o anumită viteză. Acest lucru poate deveni vizibil introducînd un indicator potrivit. În cazul exemplului menționat fenolftaleină. Avînd în vedere faptul că reacția dintre componenții A și B este rapidă, grosimea δ a zonei în care se petrece reacția chimică este extrem de mică. Putem deci considera că avem două zone de difuziune. În una dintre ele există doar componentul A, în cealaltă doar componentul B. Aceste zone sînt despărțite prin frontul de reacție *). Modelul difuzional permite să scriem că concentrațiile c_A și c_B satisfac următorul sistem de ecuații cu derivate parțiale :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = E \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \qquad (1a)$$

și

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = E \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \qquad (1b)$$

în care E este coeficientul de amestecare, iar x— distanța la placa care separă cele două zone considerată pozitivă în zona inferioară și negativă în zona superioară.

În frontul de reacție concentrațiile celor doi componenți sînt practic nule, datorită reacției rapide, practic ireversibilă. Să notăm cu x' distanța de la origine la frontul de reacție. Vom avea deci :

$$c_A = c_B = 0 \text{ pentru } x = x'. \qquad (2)$$

Condiția inițială se scrie :

$$c_A = c_{A,i} \text{ pentru } -\infty < x < 0 \text{ și } t = 0 \qquad (3)$$

$$c_B = c_{B,i} \text{ pentru } 0 < x < \infty \text{ și } t = 0. \qquad (4)$$

Deoarece, pe de altă parte, în planul de reacție, numărul de moli din componentul A care vin în unitatea de timp prin difuziune este egal cu numărul de moli din componentul B care vin prin difuziune, rezultă că :

$$E \left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)_{x=x'} + E \left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)_{x=x'} = 0. \qquad (5)$$

Vom căuta soluții ale sistemului de ecuații (1) de forma :

$$c_A = A_1 + B_1 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Et}} \qquad (6)$$

$$c_B = A_2 + B_2 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Et}}, \qquad (7)$$

în care

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Et}} \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Et}}} e^{-\mu^2} \, d\mu.$$

Se obține ușor

$$c_A = \frac{c_{A,i} - c_{B,i}}{2} - \frac{c_{A,i} + c_{B,i}}{2} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Et}} \qquad (8)$$

$$c_B = \frac{c_{B,i} - c_{A,i}}{2} + \frac{c_{B,i} + c_{A,i}}{2} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Et}}. \qquad (9)$$

Pentru x' se obține ecuația :

$$\operatorname{erf} \frac{x'}{2\sqrt{Et}} = \frac{c_{A,i} - c_{B,i}}{c_{A,i} + c_{B,i}}. \qquad (10)$$

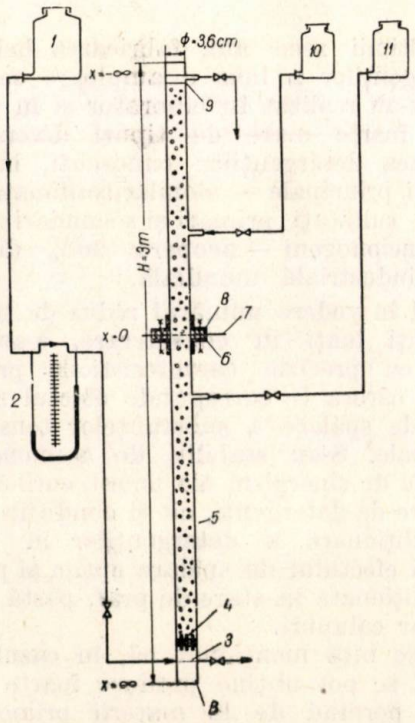


Fig. 1 :
1 — rezervor lichid ușor; *2* — măsurător de debit; *3* — cap distribuitor; *4* — capilare; *5* — tub de sticlă; *6* — flanșe; *7* — placă separatoare perforată; *8* — garnituri de etanșare; *9* — deversor lichid ușor; *10* — rezervor soluție *A*; *11* — rezervor soluție *B*.

Am verificat pe cale experimentală ecuația (10), folosind soluții de KOH și HCl în apă,

*) Grosimea δ a zonei de reacție poate fi evaluată în cazul nostru cu ajutorul expresiei [11]

$$\delta \approx 3 \left(\frac{E^2}{k'N}\right)^{1/3},$$

în care N reprezintă numărul de moli transportați pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, prin difuziune

$$N \approx E \left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)_{x=x'}$$

k' — constanta de viteză de reacție și x' — distanța la frontul de reacție.

amestecarea fiind realizată de către un ansamblu de picături de toluen practic uniform repartizate în faza continuă *) . Toluenul a fost introdus pe la partea inferioară a tubului (tubul are un diametru de 3,6 cm) printr-o serie de capilare de sticlă, distribuite în mod uniform într-un dop. Am ajuns la concluzia că o ecuație de forma ecuației (10) este verificată în mod satisfăcător de experiență și am obținut pentru E, la un debit de toluen ≈ 2 cm³/s, valori de circa 7 cm²/s. Prezentarea experiențelor noastre și discutarea rezultatelor obținute va fi făcută în partea a doua a prezentei lucrări.

Menționăm, de asemenea, faptul că prezenta metodă poate fi aplicată și la cazul curgerii unui lichid printr-un pat fix (ecuațiile de mai sus rămîn valabile în raport cu o origine care se mișcă cu viteza lichidului) și că încercări în acest sens sînt în curs, în laboratorul nostru. Intenționăm să folosim această metodă și la analiza calitativă a unor curgeri.

Institutul Politehnic București

*) Cu cît ansamblul de picături este mai uniform repartizat în faza continuă, cu atît este mai plauzibilă folosirea unui model difuzional. Această concluzie poate fi trasă din prima parte a prezentei lucrări.

Bibliografie

1. Danckwerts P. V., Chem. Eng. Sci., *2*, 1, 1953.
2. Kramers H. și Alberda G., Chem. Eng. Sci, *2*, 173, 1953.
3. Mc Henry K. W. și Wilhelm R. H., A. I. Ch. E. Journal, *3*, 83, 1957.
4. Aris R. și Amundson N. R., A. I. Ch. E. Journal, *3*, 280, 1957.
5. Ruckenstein E., Studii și cercetări de fizică, *9*, 367, 1958.
6. Ruckenstein E., Buletinul Științific al Academiei R.P.R., *2*, 335, 1950.
7. Kramers H., Chem. Eng. Science, *8*, 1958.
8. Danckwerts P. V., Chem. Eng. Science, *8*, 1958.
9. Ruckenstein E., Rev. Univ. Parhon și Politehnicii București, nr. 4—5, 1954.
10. Ruckenstein E., Bul. Academiei Tehnice Militare *1*, 50, 1955; Jurnal. pricl. Himii, *30*, 1012, 1957.
11. Ruckenstein E., Revista de Chimie, *6*, 371, 1955.

OBȚINEREA SUBSTANȚELOR TENSIOACTIVE PRIN PEROXIDAREA ALCANILOR

Dr. M. Klang și ing. Angela Brîncoveanu

În ultimii zece ani, fabricarea industrială a detergenților a luat o amploare considerabilă și s-au realizat în laborator și în pilot un număr foarte mare de tipuri diverse. Din totalitatea detergenților cunoscuți, însă, trei categorii principale — alchilarilsulfonații, alcoolii grași sulfatați primari și secundari și detergenții neionogeni — acoperă 90% din producția industrială mondială.

Avînd în vedere numărul redus de tipuri de detergenți luați în considerare, s-au putut stabili cu precizie caracteristicile principale optime, cărora le corespunde efectul mare de putere de spălare a substanțelor tensioactive individuale. S-au stabilit, de asemenea, atît condițiile de sinergism ale amestecurilor binare și ternare de detergenți, cît și condițiile optime de condiționare a detergenților în vederea obținerii efectului de spălare optim al produselor condiționate în stare de praf, pastă, soluție sau chiar calupuri.

Trebuie însă menționat că, în cazul detergenților, se pot obține produse foarte asemănătoare pornind de la materii prime foarte diferite. Astfel, sinteza alchilarilsulfonaților poate fi realizată, fie prin alchilare cu benzen a lampantului clorurat și apoi sulfonarea produsului alchilat, fie prin polimerizarea propilenei, condensarea tetramerului propilenei (dodecilenă) cu benzenul și sulfonarea alchilatului obținut.

În cazul alcoolilor grași sulfatați care ne interesează în mod special, se prezintă, de asemenea, o serie de posibilități de sinteză. Cu toate că și în prezent fabricarea alcoolilor grași sulfatați se face în cea mai mare măsură prin sulfatarea alcoolilor grași obținuți prin hidrogenarea uleiurilor vegetale și a grăsimilor animale sau sintetice, totuși s-au propus și o serie de procedee pornind de la materii prime petroliere lichide. Vom menționa trei procedee, și anume: procedeul ce constă în clorurarea lampantului și hidroliza ulterioară a produsului sub presiune, în vederea obținerii alcoolului gras respectiv (randament 20—30%); obținerea alcoolilor grași prin oxosinteză din hidrocarburi olefinice (C_{12} — C_{16}), obținute prin cracarea anumitor fracțiuni parafinice; procedeul constînd în sulfatarea directă a unor fracțiuni petroliere sau din sinteza Fischer-Tropsch cu conținut mare de olefine (procedeul Teepol).

Cu toate că atît procedeul Teepol, cît și sulfatarea alcoolilor grași de oxosinteză, sînt căi de rezolvare a problemei alcoolilor grași sulfatați care au părut foarte promițătoare acum 10—15 ani și au fost aplicate pe cale industrială într-o serie de țări, există și alte căi mai simple care necesită instalații mai ușor de realizat și care pot duce, de asemenea, la obținerea alcoolilor grași sau direct a alcoolilor grași sulfatați.

Obținerea alcoolilor grași din nesaponificabilul de la oxidarea parafinelor și a alcoolilor grași prin oxidarea directă a lampantului și a altor fracțiuni petroliere fac obiectul unor serii de cercetări efectuate de către colectivul laboratorului de Chimia Alcanilor din cadrul ICECHIM.

În toate procedeele de oxidare utilizate pînă acum se caută să se ajungă la un grad de conversie cît mai înaintat, care să asigure formarea în cît mai mare proporție a produșilor finali de oxidare: acizi, alcooli etc. Asupra mecanismului de formare a acestor compuși, părerile sînt încă împărțite.

Pentru început, alcoolii grași au fost considerați ca termeni intermediari ai oxidării, care duc, prin oxidare mai înaintată, spre formarea acizilor. După P a r d u n și K u c i n k a [1] oxidarea parafinei începe printr-o activare termică a moleculei, oxigenul pătrunzînd între C și H cu formarea hidroperoxizilor, care duc apoi la aldehide, alcooli și acizi. Aldehidele și alcoolii ar fi astfel termeni premergători acizilor.

Observațiile lui L a n g e b e c k [2] confirmă numai parțial această ipoteză. Existînd presupuneri pentru termenii intermediari ai oxidării, el demonstrează stabilitatea la oxidare a alcoolilor, pe care îi consideră ca termeni finali ai oxidării, alături de acizii care provin din aldehide sau cetone și numai în mică măsură din alcooli.

Cercetătorii sovietici [3, 4] ajung la aceeași concluzie, a stabilității alcoolilor la oxidare. Ei arată că la temperaturile de lucru uzuale (100—120° C) viteza de oxidare a alcoolilor este de 100—150 de ori mai mică decît a hidrocarburilor corespunzătoare.

În ceea ce privește mecanismul de oxidare, aceasta s-ar putea explica printr-o serie de reacții înlănțuite, primii termeni fiind peroxizii. De altfel, în toate cazurile, interpretările mecanismului de reacție, deși diferite de la autor la autor, pleacă de la ipoteza comună că prima treaptă a oxidării o constituie peroxizii, respectiv hidroperoxizii, urmată de trecerea acestora în produse de oxidare mai înaintată. Rolul acestor peroxizi ar fi deci de inițiatori ai reacției și de formarea și descompunerea lor imediată depinde conversia în produs final.

Pe această constatare se bazează noile încercări de peroxidare a hidrocarburilor în care se caută să se dirijeze reacția spre formarea în cît mai mare măsură a hidroperoxizilor și a se împiedica descompunerea lor ulterioară.

Obiectul lucrării de față îl constituie o aplicare elegantă a tehnicii de peroxidare, în vederea obținerii directe a alcoolilor grași sulfatați. În ultimii ani, tehnica de peroxidare a hidrocarburilor a căpătat o largă utilizare la fabricarea industrială a fenolului și a acetonei din hidroperoxid de izopropilbenzen, cum și la fabricarea α-metilstirenului, pornind tot de la același hidroperoxid. Lucrările publicate în ultimul timp, care tratează atît fabricarea hidroperoxidului de izopropilbenzen, cît și descompunerea acestuia la fenol și acetonă, sînt extrem de numeroase. De asemenea, destul de numeroase sînt și lucrările asupra obținerii altor hidroperoxizi alchilaromatici (meta și para diizopropilbenzenul, α- și β-izopropilnaftalina), în vederea obținerii respectiv a resorcinei, a acidului tereftalic, α- și β-naftolului etc. Peroxidarea hidrocarburilor parafinice lichide (C_{12}—C_{16}) face obiectul unui număr foarte redus de lucrări [5, 6, 7, 8], în special brevete, iar datele pe care le cuprind sînt destul de contradictorii.

În brevetele [5 și 6] se indică un procedeu de peroxidare a lampantului și tratarea produsului peroxidat cu bisulfit de sodiu, în vederea obținerii, în funcție de cantitățile molare de bisulfit utilizate, fie a alcoolilor grași sulfatați, fie a mersolaților, fie a amestecului din acești doi componenți, conform relațiilor:

$$ROOH + HNaSO_3 = RONaSO_3 + HOH \text{ (alchilsulfat)} \quad (1)$$

$$ROOH + 2\,HNaSO_3 = R\,HSO_3 + Na_2SO_4 + HOH \text{ (alchilsulfonat)} \quad (2)$$

Separarea produsului tensioactiv se face prin decantarea amestecului bisulfitat.

Într-un brevet [8] în care se dau, de altfel, numai date succinte asupra peroxidării, se propune bisulfitarea prin barbotare cu SO_2 într-o suspensie apoasă alcalină de lampant peroxidat, îmbogățit în peroxizi prin extracție cu metanol.

În toate cazurile descrise, conversia în peroxid este relativ mică și nu se precizează dacă și în ce măsură se pot recicla hidrocarburile separate de produsul sulfitat.

Avînd în vedere simplitatea și eleganța procedeului, ne-am propus să stabilim posibilitățile lui de aplicare în cazul lampantului parafinos romînesc.

Peroxidarea lampantului parafinos romînesc

Materia primă. Încercările noastre au fost făcute pe o fracțiune de petrol lampant cu limite de fierbere între 200 și 280°C. Întrucît acest lampant conține circa 30% aromate, iar literatura arată că procentajul acestora nu trebuie să depășească 10%, materia primă a fost supusă în prealabil rafinării cu acid sulfuric și oleum; aceasta întrucît se știe că, pe de o parte alchilaromatele cu catenă lungă inhibă procesul de oxidare și, pe de altă parte, că aceste alchilaromate dau produși tensioactivi de calitate inferioară.

O altă condiție — se pare cea mai importantă — ce trebuie să fie îndeplinită de către materia primă, o constituie un conținut de maximum 0,002% sulf, element care, după cum se știe, inhibă puternic procesul de oxidare, indiferent de forma chimică (liber sau legat) în care se află în mediul de reacție.

Petrolul românesc conține însă, în medie, o proporție cu mult mai mare de sulf (0,1—0,2%), iar îndepărtarea acestuia pînă la valoarea mică cerută se poate face numai prin hidrogenare catalitică în condiții speciale, operație pe care nu o putem întreprinde actualmente pe scară

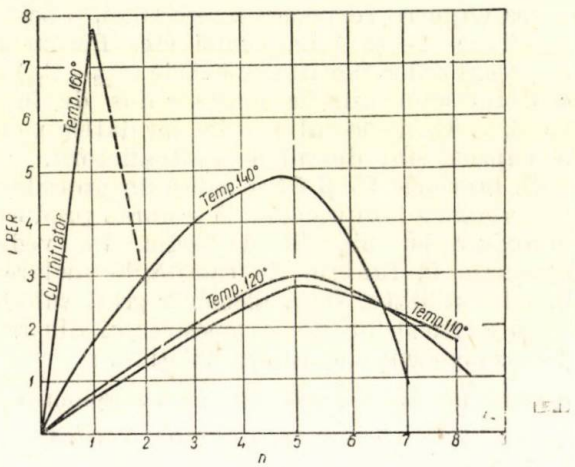


Fig. 1. Mersul oxidării la diferite temperaturi.

de laborator. Conținutul mare în sulf cu care lucrăm micșorează gradul de conversie al hidrocarburilor spre peroxizi. Problema desulfurării produselor petroliere este în studiu la Institutul de Cercetări „Petrochim" și, desigur, că în anii viitori va fi rezolvată pe scară industrială.

Pentru definitivarea modului de lucru, s-a impus stabilirea următorilor parametri:

— temperatura de regim;
— catalizatorul;
— inițiatorul reacției;
— durata, respectiv conversia maximă.

Temperatura. Literatura indică temperaturi de lucru variind între 105 și 140° C. Încercările noastre au arătat că, la această temperatură, cel puțin pentru materia primă folosită de noi, timpul necesar pentru atingerea conversiei maxime este foarte mare (8—10 ore), iar indicele de peroxid atins nu depășește o valoare limită neglijabilă (2—3 mg O/g substanță) (tabela 1).

Tabela 1

OXIDĂRI LA TEMPERATURI ÎNTRE 110 și 120°C (INDICE PEROXID EXPRIMAT ÎN mg O/g SUBSTANȚĂ)

Durata, ore	Oxidarea I 110°C	Oxidarea II 115°C	Oxidarea III 120°C
3	—	—	—
4	0.52	1,20	1,37
5	1,26	1,46	1,86
6	1,74	1,95	2 25
7	2,05	2,48	2,96
8	2,15	2,98	3,40
9	2,27	3,42	0
10	2,40	1,18	—
11	2,46	0	—
12	2,20	—	—

Tabela 2

OXIDĂRI ÎNTRE 110 ȘI 160°C ÎN PREZENȚĂ DE INIȚIATOR (PEROXID DE BENZOIL — 0,1 %)

Durata, ore	Oxidarea I 110°C	Oxidarea II 120°C	Oxidarea III 140°C	Oxidarea IV 160°C
20 min	—	—	—	4,2
40 min	—	—	—	5,8
50 min	—	—	—	6,9
1	0,50	1,15	2,30	4,2
2	1,10	1,53	3,11	—
3	1,75	1,98	4,10	—
4	2,30	2,50	4,60	—
5	2,85	3,45	4,92	—
6	2,40	2,96	3,60	—
7	2,11	1,82	1,05	—
8	1,70	0,80	0	—

Prin ridicarea temperaturii, dar mai ales prin adăugarea unui inițiator, procesul de oxidare se accelerează și se ating — într-un timp din ce în ce mai scurt — valori maxime ale conversiei spre peroxizi (6—7 mg O/g substanță). Valoarea optimă a temperaturii găsite de noi este de 160° C, pentru care se stabilește o durată a reacției de circa 50—60 min (tabela 2).

Drept *inițiator* al reacției, s-au încercat hidroperoxidul de cumen și peroxidul de benzoil, cu rezultate aproape identice. Influența inițiatorului este evidentă; el reduce timpul necesar pentru atingerea valorii maxime a indicelui de peroxid.

Rezultate tot atît de bune au fost obținute prin inițierea reacției cu o proporție mică de material reciclat de la o oxidare anterioară (aproximativ 3—5% material reciclat față de materia primă); de asemenea, sînt în curs încercări de oxidare cu inițiere fotochimică.

Tabela 3

OXIDĂRI LA 160°C
CATALIZATOR: 0,02% ÎN METAL
INIȚIATOR: 0,1% PEROXID DE BENZOIL

Durata, min	Oxidarea I	Oxidarea II	Oxidarea III	Oxidarea IV
30	4,30	3,80	4,10	4,00
40	5,60	5,63	5,20	4,90
50	6,10	6,59	6,00	6,10
60	7,00	6,72	7,74	7,17
70	7,50	5.70	7,30	7,22
80	5,70	5,24	6,08	7,55
95	—	—	—	6,91

În privința *catalizatorului*, s-au încercat substanțe obișnuite reacțiilor de oxidare, ca: stearat de sodiu, naftenat de sodiu, permanganat de potasiu și, pe baza indicațiilor de literatură, și stearatul și naftenatul de calciu.

Deși eficacitatea tuturor acestor catalizatori este asemănătoare, cu excepția permanganatului de potasiu care orientează oxidarea spre formarea de acizi, stearatul de sodiu s-a dovedit a fi catalizatorul cel mai bun și cel mai comod de întrebuințat.

Desigur că gama catalizatorilor încercați și a celor care vor mai trebui încercați este mult mai vastă. Menționăm încercările făcute pînă acum cu hidrat de sodiu, piridină și formaldehidă; nu au fost încercați pînă acum catalizatorii gazoși: Cl_2, NO_2 sau radiații și particulele alfa.

Durata oxidării este determinată, după cum am arătat, de atingerea punctului maxim al conversiei, și reacția trebuie întreruptă mai ales la temperaturi înalte, cît mai aproape de acest punct maxim, spre a se împiedica distrugerea peroxizilor și formarea produșilor de oxidare mai avansați.

După cum se vede din datele de mai sus, curba reprezentativă a creșterii indicelui de peroxid atinge o zonă maximă, pe care se menține un timp cu atît mai scurt cu cît temperatura de lucru este mai ridicată, după care indicele de peroxid începe să scadă în favoarea indicelui de aciditate, datorită descompunerii peroxizilor și trecerii lor în acizi grași.

Valoarea maximă a indicelui de peroxid este determinată de mărimea temperaturii, dar atin-

gerea acestui punct este mult accelerată de prezența unui inițiator.

De asemenea, valoarea maximă a conversiei este limitată de gradul de puritate al materiei prime, în sensul că prezența, mai ales a sulfului, inhibă procesul de oxidare, împiedicînd obținerea de cifre de peroxid mai mari. O dată cu obținerea unui material desulfurat, se va putea lămuri și această problemă.

Modul de lucru. S-a folosit drept oxidator o instalație de sticlă, prevăzută cu reflux și condensator și un tub cu placă poroasă pentru dispersia aerului. S-a lucrat cu cantități variind între 150 și 500 cm^3 petrol lampant, rafinat în prealabil cu acid sulfuric și oleum, pentru reducerea aromatelor sub 10%.

Materialul introdus în oxidator se încălzește la 160° C, după ce s-a introdus catalizatorul într-o proporție, calculată astfel încît să corespundă unui conținut de 0,02% metal, și inițiator 0,1% față de materia primă.

Din sfert în sfert de oră și, spre sfîrșitul reacției din cinci în cinci minute, se determină creșterea indicelui de peroxid, prin metoda iodometrică. Sfîrșitul reacției se constată prin atingerea maximului curbei inidicelui de peroxid sau chiar prin începutul alurei descendente a acestei curbe. Această fază, cum și apariția acidității, constituie punctul cel mai sensibil al tehnologiei, deoarece, mai ales la temperaturi înalte, peroxizii se distrug foarte repede. Totuși, operînd cu o materie primă unitară și constantă din punctul de vedere al originei și al modului de rafinare și după o serie întreagă de determinări, reacția a putut fi ușor dirijată și oprită în jurul punctului maxim al conversiei spre peroxizi.

Produsul oxidat ca atare este tratat cu o soluție apoasă de bisulfit sau metabisulfit de sodiu 20%, la temperaturi între 30 și 35° C, sau cu SO_2 gazos, barbotat în soluție apoasă de hidroxid de sodiu și luînd ca bază pentru calculul stoechiometric al bisulfitului, indicele de peroxid, respectiv greutatea moleculară a substanței.

După cum indică datele de literatură, reacția poate fi dirijată spre formarea de alchilsulfați sau alchilsulfonați, prin modificarea proporției de bisulfit sau de metabisulfit de sodiu folosită.

Pe baza unui număr de încercări efectuate și a analizelor aferente, s-a putut stabili însă că reacția de tratare cu bisulfit duce, indiferent de proporția molară de bisulfit folosită, la obținerea unui amestec de alchilsulfați și alchilsulfonați, în care predomină alcoolii sulfatați (80—90%). Aceștia, la rîndul lor, reprezintă un amestec sinergetic de alcooli primari și secundari, ceea ce explică, de altfel, și caracteristicile foarte bune de detergență ale produsului.

Lucrînd în condițiile prevăzute pentru sulfitare, soluția separă, prin adăugarea unui electrolit, trei straturi distincte : stratul superior de produs nereacționat (nesulfatabil), stratul intermediar conținînd sarea de sodiu a alchilsulfatului în soluție apoasă și stratul inferior conținînd restul de apă, sărurile și sulfitul de sodiu în exces.

Stratul intermediar de produs activ se separă, se aduce la *p*H 7,5—8 prin neutralizare cu soluție NaOH 30% sau carbonat de sodiu soluție 20% și se spală cu benzen sau cu benzină de resturile de petrol lampant nereacționat. După în-

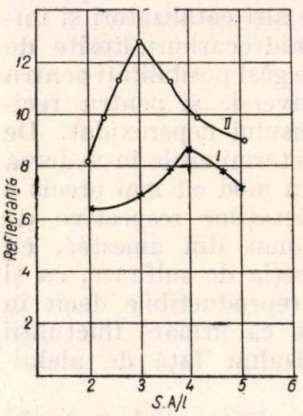


Fig. 2. Puterea de spălare.
T = 40°C
Detergent de tip:
I — alchilarilsulfonat
II — peroxizi sulfatați

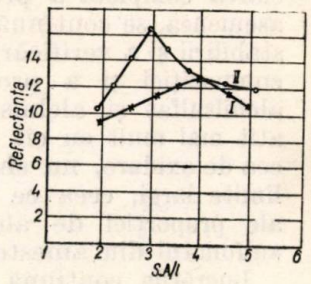


Fig. 3. Puterea de spălare.
T = 60°C
Detergent de tip:
I — alchilarilsulfonat
II — peroxizi sulfatați

depărtarea urmelor de solvent, soluția rămasă reprezintă produsul final propriu-zis în soluție apoasă, cu un conținut de substanță activă în jur de 25%, utilizabil ca atare sau ca materie primă activă pentru condiționare cu sărurile minerale sinergetice uzuale, în vederea utilizării sub formă de pastă sau praf.

Produsul prezintă proprietățile caracteristice substanțelor tensioactive : solubilitate perfectă în apă la rece și la cald, rezistență la apă dură, scăderea tensiunii superficiale a apei și putere de spumare excelentă, cu spumă abundentă și stabilă, putere de umectare și, ceea ce este cel mai important, o putere de spălare (detergență) remarcabilă.

Analizele preliminare executate de către Laboratorul Central Coloristic al M.I.P.C. au arătat că substanța prezintă proprietăți tensioactive marcante. Astfel, rezultă că produsul are o rezistență bună atît la fierbere alcalină, cît și la fierbere acidă, este stabil la apă dură și are o foarte bună putere de spumare, ca și de dispersie a săpunului de calciu.

Pentru determinarea puterii de înmuiere, s-au variat atît concentrația în substanță activă (0,5—2,5%), cît și temperatura (20—60° C), produsul dovedind o putere de înmuiere cu atît mai bună cu cît temperatura este mai joasă.

Detergența, respectiv puterea de spălare, a fost determinată pe țesături de bumbac dezapretate și murdărite artificial cu o suspensie de grafit coloidal în soluție de benzină și ulei de parafină. Gradul de albire a țesăturii dă o

măsură a puterii de spălare a produsului. Rezultatele indică pentru produsul nostru o putere de spălare foarte ridicată, după cum se vede din fig. 2 și 3, în care se dau date comparative ale detergentului nostru necondiționat, față de un produs pe bază de alchilarilsulfonat condiționat, luat ca etalon.

Lucrările continuă în laborator cu scopul de a se încerca și o serie de alți catalizatori și inițiatori, de a se lucra cu hidrocarburi lipsite de sulf și, în general, de a se găsi posibilități pentru mărirea gradului de conversie și pentru reciclarea completă a produsului neperoxidat. De asemenea, se continuă determinările în vederea stabilirii și a verificării în mod cît mai precis a compoziției și a proprietăților respective de alchilsulfat și alchilsulfonat din amestec, cu atît mai mult cu cît reacția de sulfitare, ca și cea de oxidare, nu sînt reproductibile decît în limite largi, ceea ce are ca urmare fluctuații ale proporției de alchilsulfat față de alchilsulfonatul din amestec.

Lucrările continuă în stația pilot montată la fabrica „Sin", în vederea stabilirii pe cale experimentală a condițiilor de utilizare a produsului obținut, atît ca produs de larg consum (praf de spălare), cît și ca produs auxiliar în industria textilă și de tăbăcărie.

Bibliografie

1. Pardun și Kucinka, Chemische Technik, nr. 5, 1952, p. 71.
2. Langebeck și Pritzkov, Chemische Technik 1951, nr. 6, p. 12.
3. Mankovskaia și Semenova, Chimia și tehnologia uleiurilor, nr. 3, p. 66.
4. Titiunikov A. T., Chimia și tehnologia uleiurilor, nr. 6, p. 126.
5. Baniel A., Israel, Mining Industries, F. P. 1071071 din 24.08.1954.
6. Baniel A., Haifa and Soc. Israel Mining Industries, C. 52/1956, 14531.
7. Hadimah, Chemical Corp, New York, C nr. 7, 1957, 1820.
8. Oldham și Wirth, British Petroleum, B. P. 728. 433 1955, C. A. octombrie 1955/14354.
9. Tiskovski A. T., Tehnologia compușilor grași, Moscova 1949.
10. Tintiunikov A. T., Fabricarea și prelucrarea grăsimilor, Moscova 1951.

CONSIDERAȚII TEHNICO-ECONOMICE GENERALE ASUPRA POSIBILITĂȚII DE FABRICARE A CLORURII DE VINIL-MONOMER, ÎN R.P.R.

Ing. I. Gh. Popescu și ing. M. Stănciulescu

Clorura de vinil-monomer face parte din clasa produșilor sintetici numiți derivați vinilici, a căror moleculă conține radicalul vinil: $CH_2 = CH—$.

Deși clorura de vinil-monomer se cunoaște din secolul al XIX-lea, aplicare practică industrială nu i s-a dat decît în ultimele decenii.

Importanța industrială a C. V. monomer*) constă în faptul că ea constituie materia primă pentru fabricarea, prin polimerizare, a clorurii de polivinil (P. V. C.), care este considerată astăzi ca făcînd parte dintre masele plastice cele mai răspîndite din lume.

P. V. C., datorită poprietăților sale deosebite, ca: rezistență la coroziune, umiditate și medii oxidante, stabilitate la acțiunea uleiului, neinflamabilitate etc., a devenit astăzi o materie sintetică foarte prețioasă și indispensabilă unei economii moderne.

Din clorură de polivinil se fabrică fulgarine, piele sintetică, materiale textile de protecție necesare în medii corosive, plăci de acumulatori, îmbrăcăminte pentru cabluri, pînze pentru filtre; se mai folosește, de asemenea, la căptușirea rezervoarelor metalice, ca material pentru conducte și țevărie la numeroase instalații, pentru construcția ventilatoarelor etc.

*) Convenim să notăm clorura de vinil-monomer: C.V. iar clorura de polivinil: P.V.C.

Trebuie să mai reamintim larga utilizare industrială a copolimerilor cu acetat de vinil, cunoscuți sub denumirea de „vinilite".

Din această sumară înșirare a utilizărilor P.V.C. se poate vedea importanța mereu crescîndă a acestor produse sintetice pentru satisfacerea multiplelor cerințe din diverse sectoare industriale.

În comparație cu producția anului 1958, producția de P.V.C. din R.P.R. în anul 1959 va crește de 3 ori, iar în 1965 de peste 21 ori.

Răspîndirea tot mai largă a polimerilor vinilici se datorește faptului că clorura de vinil-monomer se poate obține la un preț scăzut, atît din acetilenă, cît și din etilenă; de aceea, țările care dispun fie de gaze naturale și petrol, fie de cantități însemnate de cărbune, printre care se numără și țara noastră, pot produce în cantități mari polimeri vinilici, întrucît dezvoltarea producției acestui material nu cere materii prime deficitare, instalațiile de fabricare sînt simple și procesul tehnologic pus la punct și cunoscut.

Obținerea industrială a clorurii de vinil-monomer

În industrie, clorura de vinil-monomer se fabrică prin două metode, și anume:

I. Fie pornind de la etilenă, prin intermediul dicloretanului.

II. Fie prin procedeul de hidroclorurare a acetilenei.

În U.R.S.S. se fabrică la scară industrială clorura de vinil din etilenă prin intermediul dicloretanului și prin hidroclorurarea acetilenei. De asemenea, sînt în curs cercetări intense privind și alte procedee.

În Germania, pentru fabricarea clorurii de vinil se utilizează ca materie primă inițială numai acetilena (obținută din carbid sau din electrocracarea hidrocarburilor — la Hüls).

În S.U.A., în 1954 circa 55% din producția de clorură de vinil s-a obținut din acetilenă și HCl, iar circa 45% prin dehidroclorurarea dicloretanului cu soluție de hidroxid alcalin și metanol; acetilena se obține din carbid și prin oxidarea parțială a gazelor naturale cu oxigen.

În literatură, pentru obținerea industrială a clorurii de vinil se mai descrie metoda de piroliză a dicloretanului, care însă este puțin răspîndită.

Literatura mai descrie, de asemenea, metodele de obținere a clorurii de vinil prin :

a) clorurarea etilenei la temperatură înaltă, cînd — pe lîngă clorura de vinil — se mai formează și o serie de solvenți organici prețioși, ca : dicloretanul, di- și tricloretilena etc., metodă asupra căreia nu se dau informații de aplicare industrială;

b) din acetilenă diluată;

c) din acetilenă și HCl cu pat fluidizat, metode care de asemenea nu au găsit încă utilizare industrială.

Aplicarea unei anumite metode într-o țară depinde de nivelul tehnic al țării respective, de resursele de materii prime și de indicii tehnico-economici specifici fiecărei țări.

Metode industriale de fabricare a clorurii de vinil

I. **Fabricarea clorurii de vinil din etilenă și clor prin intermediul dicloretanului.** În principiu, reacțiile de fabricare a clorurii de vinil pornind de la etilenă, prin intermediul dicloretanului, sînt următoarele :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 58 \text{ kcal} \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl \qquad (2)$$

Acest procedeu se poate realiza atît în fază gazoasă, cît și în fază lichidă.

Considerații asupra materiei prime. Materiile de bază principale pentru fabricarea clorurii de vinil după acest procedeu sînt : etilena și clorul.

Etilena necesară obținerii C.V. prin intermediul dicloretanului (D.C.E.) se poate procura prin următoarele căi :

a) din gazul de cocserie;

b) din alcool, prin deshidratare;

c) prin hidrogenarea catalitică a acetilenei rezultate din gazele naturale sau din carbid;

d) din gazele de sondă, prin oxidarea parțială a etanului;

e) din gazele de la cracarea păcurii;

f) prin pirogenarea saturatelor C_2 și C_3 din gazele de rafinărie.

Etilena obținută din alcool prin deshidratare, cum și etilena provenind din acetilena din carbid sau arc electric prin hidrogenare catalitică fiind costisitoare, nu convin și nu sînt indicate în condițiile țării noastre.

Pentru a putea fi utilizată cu succes la prepararea D.C.E., etilena trebuie să fie lipsită de hidrocarburi superioare, a căror prezență produce dificultăți.

Omologii superiori ai etilenei pot fi totuși eliminați din amestecul de gaz cu etilenă atunci cînd se constată prezența lor, fie prin clorurare, fie tratînd gazele etilenice cu acid sulfuric. În felul acesta, hidrocarburile etilenice superioare se clorurează mai ușor decît etilena și, de aceea, prin tratarea prealabilă a gazului într-un reactor separat, cu o cantitate corespunzătoare de clor, se pot extrage amestecuri analoge sub formă de derivați diclorurați; apoi gazul, care practic conține numai etilenă, fără omologii ei superiori, se poate supune clorurării, conform reacției (1). Aici derivații diclorurați, obținuți ca produși secundari, ridică o serie de probleme dificile pentru utilizare, ceea ce constituie o condiție esențială pentru economicitatea procedeului.

S-a dovedit că prezența în etilenă a metanului, hidrogenului sau oxidului de carbon, nu influențează cu nimic operația de clorurare a etilenei și, deci, nu complică procesul tehnologic, aceste impurități clorurîndu-se mai greu decît etilena.

Din acest punct de vedere, cel mai recomandabil de folosit în condițiile țărilor cu industrie cocso-chimică dezvoltată ar fi atît etilena obținută din gazele de cocserie (chiar cu un conținut redus de 3—5% etilenă), cît și etilena separată din gazele de la piroliza păcurii. Etilena rezultată din piroliza păcurii pune, din punct de vedere economic, problema folosirii și a celorlalți componenți de piroliză (alte olefine), în caz contrar fiind costisitoare.

Concentrația etilenei care se separă din gazele de cocserie sau din cele petrolifere pentru prepararea D.C.E. variază între 20 și 100% C_2H_4.

Astăzi se folosește etilena cu o concentrație de peste 95%, obținută prin separarea și purificarea înaintată a gazelor de cracare și prin pirogenare.

Clorul gazos necesar realizării reacției (1) trebuie să aibă un conținut de 96 — 99% Cl_2 și se obține ca produs secundar la fabricile de NaOH, prin procedee electro-chimice.

După cum s-a mai arătat, dicloretanul se poate obține prin reacția de adiție a clorului la etilenă, reacție care se poate conduce atît în fază lichidă, cît și în fază gazoasă; etilena

și clorul se iau în raport molecular 1:1 ; clorul poate fi luat și în cantități mai mici, însă în nici un caz în cantități mai mari, deoarece aceasta creează pericolul formării unor reacții de substituție.

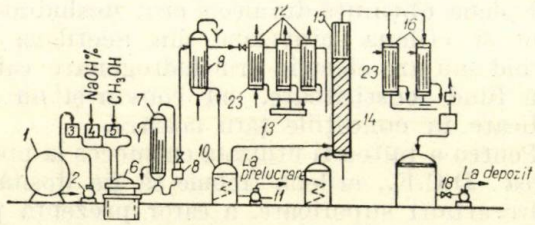


Fig. 1. Fabricarea clorurii de vinil :
1 — recipient pentru D.C.E.; *2—11—18* — pompe; *3—4—5*— recipient de măsurare; *6*—reactor; *7* — refrigerent cu reflux; *8*—separator; *9*—răcitor; *10*— cazan de vaporizare; *12*— baterie condensatoare; *13*— recipient pentru materia primă; *14* — coloană de rectificare; *15* — deflegmator; *16* — condensatoare; *17* — rezervor de colectare.

Durata de contact sau viteza de trecere a gazelor prin reactor depinde de dimensiunile acestuia, cum și de alți parametri.

Remarcăm încă o dată că este interesantă și importantă metoda de obținere a dicloretanului din gaze cu conținut redus de etilenă : 2 — 3% (de exemplu gazele de cocserie). În cazul acesta, este necesar a se construi o instalație separată și specială, compusă din absorbere cu cărbune activ, în scopul separării dicloretanului. De aici, D.C.E. se scoate periodic prin antrenare cu vapori de apă, care regenerează simultan și cărbunele activ. Acesta, regenerat, se reutilizează în același scop.

Importanța mare a acestor gaze o constituie faptul că ele pot fi folosite ca atare, fără o separare prealabilă care este destul de costisitoare.

Fabricarea clorurii de vinil din dicloretan

Aceasta se poate realiza prin două procedee, și anume :

A. Prin descompunerea D. C. E. (fig. 1) cu o soluție alcoolică de hidroxid de sodiu, conform reacției :

$$C_2H_4Cl_2 + NaOH \rightarrow CH_2=CHCl + NaCl + H_2O$$

B. Prin piroliza dicloretanului pe o suprafață de contact (fig. 2), conform reacției :

$$C_2H_4Cl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

A. În cazul primului procedeu, se folosesc reactoare mari de oțel, prevăzute cu manta și agitator, iar pentru rectificarea ulterioară a clorurii de vinil se folosește o coloană simplă cu umplutură.

Reacția decurge în 4 —5 ore la 60 — 70°C, cu un randament de 85 — 90% C.V.

Acest procedeu de obținere a C.V. din D.C.E. prezintă următoarele avantaje :

a) metoda este comodă și rapidă ; *b*) necesită aparatură simplă (se lucrează în mediu alcalin, deci se poate utiliza ca material de construcție fierul) ; *c*) consum mic de energie.

Cu toate aceste avantaje, procedeul prezintă și o serie de dezavantaje, printre care citățm :

— producție mică de C.V. ; consum mare de NaOH și CH_3OH (ceea ce îl face costisitor) ; este un procedeu periodic.

Dintre aceste deficiențe, cea mai importantă este ultima, adică imposibilitatea practică de a transforma acest procedeu discontinuu într-un procedeu continuu (aceasta din cauza clorurii de sodiu care trebuie evacuată și din cauza pierderilor inevitabile de alcool metilic, care îndeplinește rolul de mediu în care se execută dehidroclorurarea).

Investițiile cerute de fabricația clorurii de vinil după acest procedeu devin favorabile, dacă nu se iau în considerare investițiile cerute de fabricația etilenei și a dicloretanului.

Prețul de cost în fabrică a unei tone de clorură de vinil obținută prin acest procedeu este de 1 900 ruble/t.

În prezent, acest procedeu este aproape complet înlocuit cu procedeul termic de descompunere a D.C.E. cu sau fără catalizator, procedeu care este socotit drept un procedeu modern.

B. După procedeul termic, D.C.E. (fig. 2), cu un conținut maxim de 0,001 % apă (un procent mai mare de apă în D.C.E. ar avea influență corosivă în reacțiile următoare) este

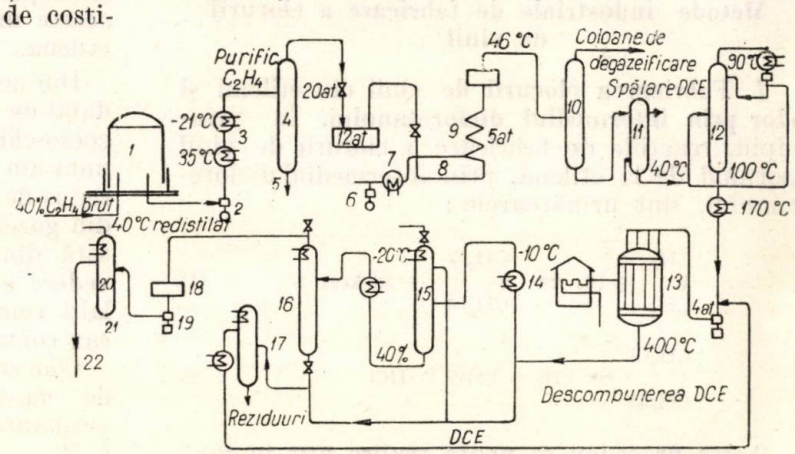


Fig. 2. Fabricarea clorurii de vinil prin piroliza D.C.E. :
1—gazometru C_2H_2; *2*—compresor 30 ate *3*—schimbătoare de căldură; *4*—coloană distilare; *5*—derivații halogenați superiori; *6*— turbocomprescare pentru clor; *7*— schimbător de căldură ; *8*— reactor DCE ; *9*—schimbător căldură; *10*— coloană degazare 5 at; *11*— scruber DCE ; *12*— coloană distilare; *13*—reactor CV; *14*— schimbător căldură; *15*— coloană degazare; *16*— coloană rectificare CV ; *17*—coloană distilare ; *18*—rezervor intermediar monomer; *19*— pompă; *20*—distilare monomer; *21*—reziduuri ; *22*— monomer pur

supus descompunerii termice într-un reactor tubular, sub o presiune de 1,5 — 2 at ; temperatura de reacție este de 580 — 600°C.

Reactorul necesită o încălzire uniformă, în care scop se utilizează țevi din oțeluri rezistente la temperatură ridicată, așezate în fascicule ; pentru încălzire, se utilizează gazele recircu-

late, ceea ce face ca această operație să fie economică.

Pentru ca reacția să dea rezultatele dorite este necesar a se respecta următoarele condiții :

a) puritatea înaltă a D.C.E. (99,7%) lipsit de $FeCl_3$, HCl și derivați cloruranți superiori ; D.C.E. se realizează într-o instalație diferită de C. V. și la presiune ;
b) încălzirea uniformă a mediului de reacție ;
c) conținut maxim de apă 0,004% (pentru motivele expuse mai sus).

Din reactor rezultă clorură de vinil 37,5%, dicloretan 20,5 %, HCl 40,8% și alți produși cloruranți 1,2 %, care se separă din amestecul de gaze de reacție într-o coloană de gaze cu dicloretan proaspăt, la presiunea de 1,5 at.

Pentru realizarea industrială a acestui procedeu, deficiența cea mai mare a constituit-o în trecut lipsa unui reactor umplut cu masă de contact, care să asigure întreținerea unui regim termic constant în toată masa de contact.

Astăzi, aceste dificultăți învingîndu-se, s-au realizat reactoare care corespund tuturor cerințelor.

Acidul clorhidric care se degajă la piroliza dicloretanului poate găsi utilizare fie pentru reacția de hidroclorurare a acetilenei, fie după absorbție în apă, sub formă de soluție, în alte scopuri.

Acest procedeu prezintă și unele dezavantaje, și anume :

— schema tehnologică complexă ;
— necesită reactori voluminoși și costisitori (sînt confecționați din oțel refractar inoxidabil și ocupă suprafețe mari în secțiile de fabricație) ;
— comportă investiții mari (depășesc de trei ori investițiile de la fabricarea clorurii de vinil prin procedeul de descompunere al D.C.E. cu NaOH în soluție alcoolică).

Prețul de cost al clorurii de vinil pentru o tonă produs finit, după ce s-a luat în considerare scăzîndu-se prețul deșeurilor, este de 1 050 ruble [23]. În acest calcul nu s-a ținut însă seama de cheltuielile de reparație a instalațiilor industriale, care — în acest caz — sînt foarte importante, fiind destul de ridicate, ceea ce reduce eficiența aplicării acestei metode.

După procedeul în fază gazoasă, clorura de vinil se mai poate obține la temperatura de 350—400°C, folosind catalizatori, spre exemplu cărbune activ impregnat cu 3% clorură de bariu sau acid fosforic.

Procedeul de obținere a clorurii de vinil în fază gazoasă cu catalizator este mai costisitor decît procedeul termic fără catalizator, necesitînd în plus o instalație anexă de preparare a catalizatorului. Pe de altă parte, procedeul termic decurge cu o viteză foarte mare, care mărește productivitatea aparatului de reacție.

S-a văzut mai sus că la procedeul de descompunere termică a dicloretanului fără catalizator și la temperatura de 580 — 600°C rezultă HCl gazos, ca produs secundar.

Pornind de aici și avîndu-se în vedere greutățile obținerii clorurii de vinil separată de gazele dizolvate (HCl), în industrie devine interesant un procedeu nou, denumit procedeul „combinat", care constă în următoarele operații :

Acidul clorhidric gazos, rezultat după separarea D.C.E., este amestecat (după ce se purifică de substanțele organice ce le conține prin trecerea unui gaz inert, eventual prin absorbția acestor substanțe peste cărbune activ) cu acetilenă și introdus în instalația de fabricare a C.V. din C_2H_2 cu HCl, după procedeul care se va descrie mai departe.

Procedeul combinat prezintă următoarele avantaje :

1) consumă în cantități egale acetilenă și etilenă ;
2) nu mai este necesară instalația de sinteză a acidului clorhidric ca în cazul procedeului pornind de la acetilenă și HCl, deoarece acidul clorhidric rezultă ca un produs secundar.

Pentru producerea unei tone de clorură de vinil cu un randament de 93 — 94 % sînt necesare 460 — 470 kg etilenă și 1 200 kg clor. De aici rezultă ca produs auxiliar circa 600 kg acid clorhidric diluat, din care — după procedeul combinat — împreună cu 450 kg acetilenă, se obțin 2 t clorură de vinil.

II. **Fabricarea C.V. prin hidroclorurarea acetilenei.** Metoda de obținere a C.V. prin hidroclorurarea acetilenei utilizînd metoda catalizei eterogene în stare gazoasă constă în următoarele faze mari :

a) recepția și uscarea materiei prime ;
b) sinteza C.V. în aparate de contact, conform ecuației :

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl + 47 \text{ kcal}$$

c) separarea și purificarea clorurii de vinil.

Considerații asupra materiei prime. Materiile prime necesare obținerii C.V. prin această metodă sînt :

1. Acetilena, care poate proveni fie din gaz metan, prin descompunerea la temperatură înaltă cu ajutorul arcului electric, al cuptorului regenerativ sau printr-o ardere parțială cu oxigen, fie din carbid, în generatoare adecvate unui procedeu uscat sau umed.
2. Acidul clorhidric, care poate fi furnizat fie de instalațiile de sinteză directă a clorului cu hidrogenul (produs de valorificarea hidrogenului și a clorului — produse secundare — de la unitățile de electroliză a clorurii de sodiu), fie de diferite întreprinderi, unde acidul clorhidric se obține ca deșeu de la clorurarea diverselor hidrocarburi. Desigur că, prin utilizarea unui astfel de deșeu, prețul de cost al acidului clorhidric va fi micșorat, influențînd astfel și asupra prețului de cost al produsului finit, C.V.

Problema care se ridică este cum se poate utiliza în modul cel mai rațional acetilena obținută din gazele naturale prin oricare dintre procedee (de exemplu arderea parțială) în scopul fabricării clorurii de vinil.

Prin arderea parțială a metanului cu oxigen, în reactoare cu o producție zilnică de 8 t C_2H_2/cuptor, la un debit de 2 000 m^3/h CH_4 și 1 500 m^3/h O_2, se obține — pe lîngă 8—9% C_2H_2 — și o cantitate mare de gaze

de sinteză, CO_2 etc. Separarea acetilenei din amestecul de reacție se poate face simplu și economic folosind procedeul hipersorbției sau cu dimetilformamidă (D.M.F.) care poate da o acetilenă pură de 99,5%, aptă pentru sinteza acetaldehidei și a clorurii de vinil.

La fabricarea C.V., puritatea gazelor inițiale trebuie să fie de 99%. În caz contrar, catalizatorul se uzează repede, efectul conversiei scade și iau naștere produși secundari nedoriți, care îngreunează distilarea monomerului și strică în mare măsură randamentul polimerizării, sau chiar o fac imposibilă. Aceasta ar mări în mod nejustificat dimensiunile reactorilor și, deci, cheltuielile de investiții ale uzinei.

În literatură [21], se menționează că acetilena se poate obține la un preț favorabil, în uzine mari, prin procedeul de ardere parțială cu oxigen (acest procedeu se dezvoltă în S. U. A., Italia etc.) mai ales dacă în aceste uzine se urmărește a se fabrica drept produs principal amoniacul, baza îngrășămintelor azotoase. În acest caz, acetilena ar fi un produs secundar. Astfel, după acest procedeu, la o tonă C_2H_2 rezultă circa 4 200 kg NH_3.

Pentru R.P.R. acest procedeu de obținere concomitentă a acetilenei și a amoniacului (rezultat din valorificarea gazului de sinteză după conversia CO în CO_2) devine foarte interesant, deoarece s-ar obține două produse foarte necesare : acetilena pentru sinteze de mase plastice, fibre sintetice și cauciuc sintetic și amoniacul pentru îngrășăminte azotoase.

Prin procedeul cracării gazelor naturale cu arcul electric se obține acetilenă mai concentrată (14—16% — după proveniența și compoziția gazelor naturale); din amestecul de gaze de reacție acetilena se separă prin absorbție în apă, la 18 at, cu degazare în patru etape și apoi se purifică, fie prin spălare cu ulei și acid sulfuric, fie prin metoda răcirii la —70°C.

Acetilena obținută prin procedeul cu arc electric (utilizînd curent continuu) sau de oxidare parțială a metanului cu oxigen și produsă în unități de capacitate mare (ordinul marilor combinate sau uzine) și cu utilizarea integrală a produșilor secundari este mai ieftină decît acetilena din carbid.

Privită sub aspectul prețului de cost (al economicității), acetilena obținută din gaze naturale, prin oricare dintre procedeele menționate mai sus și în fabrici cu capacitate mare, este mai economică decît acetilena din carbid.

Acidul clorhidric, oricare ar fi proveniența sa, înainte de a fi introdus în amestecător, împreună cu acetilena, se usucă cu acid sulfuric 30 — 60 % într-un uscător, dintr-un dublu motiv :

— HCl umed este corosiv ;
— în reactor dă naștere la acetaldehidă, ca produs secundar. Conținutul de apă admisibil în HCl este de 0,2% (în greutate).

Fabricarea clorurii de vinil din acetilenă și acid clorhidric. După acest procedeu, acetilena pură (99,6%), obținută din gaze naturale prin procedeul de ardere parțială cu oxigen și uscată, se amestecă cu acidul clorhidric și de acolo trece în reactorul propriu-zis de formă tubu-

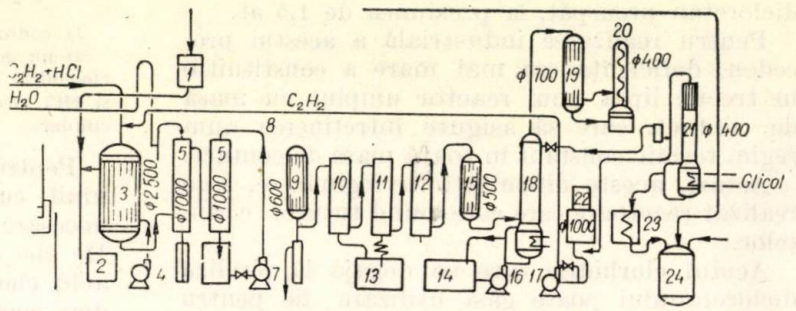


Fig. 3. Schema fabricării clorurii de vinil din acetilenă :
1 — rezervor pentru ulei; *2* — încălzitor; *3* — reactor; *4* — pompă pentru ulei; *5* — scruber cu apă; *6* — scruber cu apă; *7, 16, 17* — pompe de circulație; *8* — compresor Jager; *9* — răcitor sistem Solanek; *10, 11, 12* — turnuri de uscare cu NaOH; *13* — colector; *14* — rezervor pentru reziduuri; *15* — prerăcitor; *18* — coloană de reziduuri; *20* — răcitor cu reflux; *21* — coloană de gazare; *22* — gazometru C_2H_2; *23* — rezervor pentru clorură de vinil pură.

lară, cu peste 400 de țevi, în interiorul cărora se găsește catalizatorul : cărbune activ granulat (90 %) și îmbibat cu clorură mercurică 10% ($HgCl_2$) (fig. 3).

Reacția care are loc este următoarea :

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl + 47 \text{ kcal.}$$

Reacția are loc la 120 — 200°C. Unele procedee utilizează clorura de bariu drept cataiizator, pe cărbune activ.

Pentru un volum de acetilenă, s-a socotit necesar 1,1 vol. HCl ; teoretic, excesul de HCl variază între 10 și 12 %.

Gazele de reacție conțin 95% (în greutate) C.V., 0,5% C_2H_2, 5% HCl gazos, 0,3 % D.C.E. și 0,3 % aldehidă acetică.

Din acetilena introdusă în reacție, 98% se consumă pentru formarea C.V., 1,3% rămîne în gazele de reacție, iar restul se consumă în reacții secundare.

Randamentul în clorură de vinil este de 97 — — 99% raportat la C_2H_2 și HCl.

Clorura de vinil din gazele de reacție, rezultată după răcirea și eliminarea prin spălare cu apă a HCl în exces, se separă cu o soluție de hidroxid de sodiu ; în practică, C.V. se separă după trei procedee :

I. Separarea C.V. brute cu ajutorul temperaturilor joase (—50°C).

II. Prin absorbția C.V. la temperatura de 5°C pînă la —10°C în tricloretilenă, după care urmează separarea de tricloretilenă și purificarea ei mai departe prin distilare sub presiune.

III. Prin absorbția C.V. în tricloretilenă și apoi separarea din soluția de tricloretilenă prin fracționare la presiunea de 5 at și la temperatura de —20°C.

La aceste trei procedee de separare și purificare a gazelor, se mai adaugă și procedeul prin care C.V. se reține în proporție de 25% într-o soluție de $CaCl_2$ răcită la —40°C.

În principiu, acest procedeu se aseamănă cu procedeul răcirii la temperaturi joase.

Pentru a ne da seama care dintre procedeele de separare a C.V. monomer enumerate mai sus este bun, trebuie să le comparăm și să le privim din punctul de vedere :

— al energiei electrice și de răcire ;
— al materiei prime utilizate ;
— al prețului de cost al produsului finit.

Aceasta se ilustrează în tabela 1, unde sînt cuprinse date de la diferite uzine.

Tabela 1

Materia primă și energie	La 1t/C.V.	Procedeul I	Procedeul II	Procedeul III
C_2H_2	Nm^3	478	380	374
HCl	kg	629	608	613
Catalizator	l	3,69	3,75	4,00
Abur	t	0,51	7,9	0,51
Energie electrică fără răcire	kWh	347	554	347
Energie de răcire	kWh	175	580	100

Din tabela 1 se constată că atît din punctul de vedere al energiei utilizate, cît și al materiei prime, cel mai avantajos este procedeul al III-lea, care de altfel este socotit și în literatură ca un procedeu modern de separare și purificare a C.V. Cel mai neeconomic este procedeul al II-lea, care reprezintă cel mai mare consum de energie electrică necesară răcirii mediului absorbant ; aceasta se mai observă și luînd în considerare faptele că :

— necesită o mare cantitate de absorbant pentru circulație și că
— în timpul procesului, se pierde 1% din C.V.

Alte procedee

1. Clorurarea etilenei la temperatură înaltă în mediu de săruri topite. Prin clorurarea etilenei în mediu de săruri topite și la temperatură de peste 400°C, se obțin următoarele produse lichide de reacție : 67 % C.V., 12% dicloretilenă, 10% D.C.E. și maximum 11% policloruri (în special tricloretilena).

Consumul de clor pentru o tonă de C.V. este de 1,9 t. Acest proces este cu atît mai interesant cu cît se valorifică produșii clorurați de reacție, a căror fabricare specială ar fi trebuit să consume cantități mari de clor.

Acest procedeu nu a părăsit încă faza de laborator, deși după calculele preliminare (avînd la bază datele de cercetare din laborator), prețul de cost al clorurii de vinil nu ar depăși 700 ruble/t [23].

2. Sinteza clorurii de vinil aplicînd tehnica fluidizării cu HCl *gazos și* C_2H_2 *în fază de laborator, folosind drept catalizator clorura mercurică pe suport de cărbune activ.* Rezultatele obținute la ICECHIM sînt superioare celor în strat fix în ce privește timpul de contact, puritatea și productivitatea. Se proiectează, pe baza datelor de laborator, un pilot de 100 t C.V./an.

Considerații economice asupra diverselor procedee de fabricare a clorurii de vinil. Rentabilitatea unui procedeu se stabilește ținînd seamă de următorii factori :

a) obținerea materiei prime și prețul de cost al acesteia ;
b) investiția specifică pe tona de produs ;
c) consumul de materiale auxiliare și utilități ;
d) cheltuielile de exploatare etc.

La alegerea unui anumit procedeu, trebuie să se țină seamă de condițiile locale. Pentru

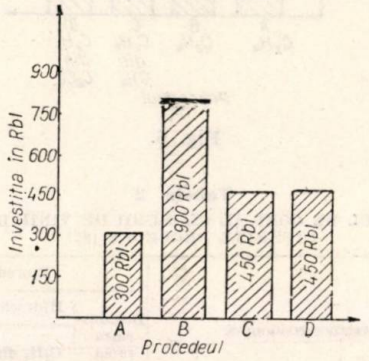


Fig. 4.

aceasta, procedeele de obținere a clorurii de vinil, la care ne vom referi, avînd în vedere

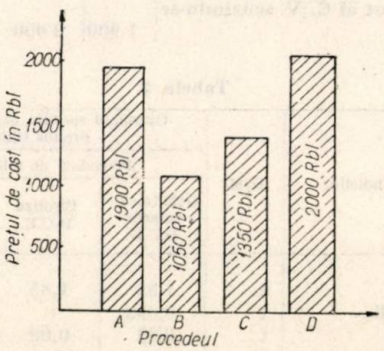


Fig. 5.

în primul rînd materia primă și obținerea ei, sînt :

A. Procedeul de dehidroclorurare a dicloretanului cu NaOH și CH_3OH.
B. Piroliza dicloretanului.
C. Hidroclorurarea acetilenei din gaze naturale.
D. Hidroclorurarea acetilenei din carbid.

Aceste notații se mențin în următoarele trei grafice indicative.

Graficul *I* (fig. 4): prezintă investiția în ruble pentru o tonă producție de clorură de vinil.

Graficul *II* (fig. 5): prezintă prețul de cost al hidrocarburilor folosite ca materie primă, la diverse procedee.

Graficul *III* (fig. 6): prezintă prețul de cost al clorurii de vinil în ruble, la diverse procedee.

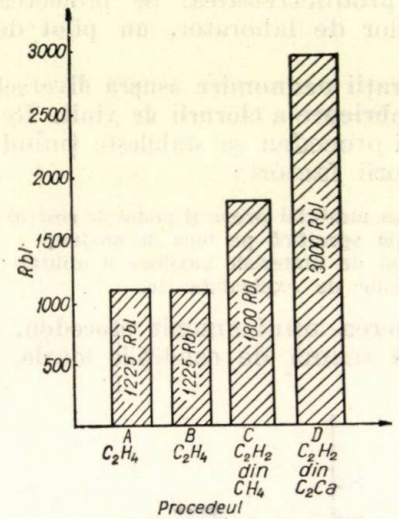


Fig. 6.

Tabela 2

PREȚUL DE COST AL CLORURII DE VINIL DUPĂ DIFERITE PROCEDEE [23]

Indici tehnico-economice	Procedeul		
	Dehidroclorurarea (D.C.E.)	Hidroclorurarea C_2H_2	
		C_2H_2 din carbid	C_2H_2 din gaze naturale
Prețul de cost al hidrocarburilor folosite ca materie primă:			
etilenă, ruble	1,225	—	—
acetilenă, ruble	—	3 000	1 800
Prețul de cost al C. V. scăzîndu-se deșeurile	1 900	2 000	1 390

Tabela 3

Denumirea indicilor	U/M	Consumul specific pentru o tonă produs finit		
		Procedeul de fabricare		
		Dehidroclorurarea D.C.E.	Piroliza D.C.E.	Hidroclorurarea C_2H_2
Dicloretan	t	1,95	1,85	—
Alcool metilic	t	0,092	—	—
NaOH 92%	t	0,82	0,02	—
C_2H_2	t	—	—	0,450
HCl	t	—	—	0,670
Cărbune activ	kg	—	—	3,3
Clorură mercurică	kg	—	—	0,2
KOH	kg	—	—	11,5
Clor lichid	t	—	0,007	—
HCl deșeu 30%	t	—	3,0	—
Abur	Mkg	2,27	1,4	1,0
Energie electrică	kWh	93	565,0	26,0
Apă	m^3	165	61,0	175,2
Frig —20°C	mii kcal	1 000	530,0	335,0

În tabela 2 se prezintă principalii indici economici ai fabricării clorurii de vinil, iar în tabela 3 se arată consumul de materii prime principale, energie etc. pentru o tonă de clorură de vinil după procedeele de fabricare din D.C.E. și hidroclorurarea acetilenei.

Tabela 4

Nr. crt.	Cheltuieli de investiții pentru o tonă produs	Prețul de cost al hidrocarburilor	Prețul de cost al clorurii*) de vinil-monomer
1	A*)	A	B
2	C	B	C
3	D	C	A
4	B	D	D

*) Nu s-au luat în considerare investițiile pentru fabricarea D.C.E., care modifică esențial aceste concluzii.

Din compararea diferitelor date economice rezultă că rentabilitatea diverselor procedee se situează în ordinea din tabela 4.

Concluzii

În R.P.R. există toate condițiile pentru ca policlorura de vinil să devină un material produs în cantități suficiente pe scară industrială, atît pentru nevoile interne, cît și pentru export; la baza acestei afirmații stau următoarele considerente:

1. Se poate dispune de materie primă suficientă: acetilenă și acid clorhidric sau etilenă și clor, pentru a se putea trece în timp la realizarea de instalații industriale de clorură de vinil după oricare dintre procedeele de mai sus.

2. Există informații suficiente în literatură asupra proceselor tehnologice și aparaturii, indiferent de procedeul ales.

3. Avem în permanență sprijinul și ajutorul nelimitat al științei și experienței sovietice.

4. În R.P.R. s-a exprimentat și realizat pe scară semiindustrială fabricarea clorurii de vinil-monomer și polimer, cu rezultate bune, pe baza cercetărilor de laborator ale tov. ing. R. Mihail și dr. V. Vîntu, laureați ai Premiului de Stat.

Aceste realizări dau încredere în posibilitățile tehnicienilor noștri de a pune în valoare toate materiile prime care se găsesc în cantități mari, ca de exemplu: gazul natural, cărbunele, petrolul și sarea.

Astfel, premisele unei unități industriale de fabricare a clorurii de vinil-monomer, bazată pe reacția dintre acetilenă și HCl, sînt în prezent cele mai indicate pentru Republica Populară Romînă, mai ales că, prin chimizarea gazelor naturale și dezvoltarea industriei clorosodicelor (sarcini ale planurilor cincinale), se va dispune de acetilenă și de clor la prețuri convenabile.

Dintre etilenă și acetilenă, acetilena pare cel mai ușor de realizat astăzi, din următoarele motive :

a) există fabrici de carbid ;

b) există gaze naturale de o mare puritate, care s-ar putea chimiza la acetilenă printr-unul dintre procedeele experimentate semiindustrial în R.P.R. : cu arc electric sau cu oxidare parțială cu oxigen ;

c) etilena nu a fost încă separată din gazele de cracare de la rafinării și nu avem încă experiența proprie în această problemă.

Această concluzie mai este legată și de considerentul că, într-un combinat de valorificare a gazului natural la acetilenă, realizarea fabricii de C.V. va permite crearea și a unei alte unități prentru fabricarea sovprenului, cu care are o serie de puncte comune. Printre altele, ambele necesită C_2H_2 și HCl gazos (în cazul cînd C_2H_2 va fi produsul principal care oferă o imensitate de posibilități de valorificare, ceea ce se cunoaște sub denumirea de „arborele acetilenei").

În fața cadrelor tehnice din țara noastră, educate de partid în sprijinul dragostei nemărginite pentru dezvoltarea și prosperitatea industriei socialiste, se pune problema proiectării și realizării unor instalații cît mai economice și productive. Aceasta se poate foarte ușor îndeplini dacă se ține seamă de :

— progresele tehnice înregistrate în ultimul timp în domeniul C.V. ;

— condițiile de dezvoltare a țării noastre în etapa respectivă ;

— prețul de cost al C.V. cît mai redus, determinat de posibilitatea de procurare a materiei prime la un preț cît mai scăzut și cît mai aproape de locul ales pentru industrializarea deșeurilor de la alte industrii (de exemplu HCl, praful de carbid), de recircularea eventuală sau utilizarea rațională a gazelor reziduale, de energia electrică ieftină, de recuperarea energiei calorice, de amplasarea uzinei într-un anumit raion economic etc. ;

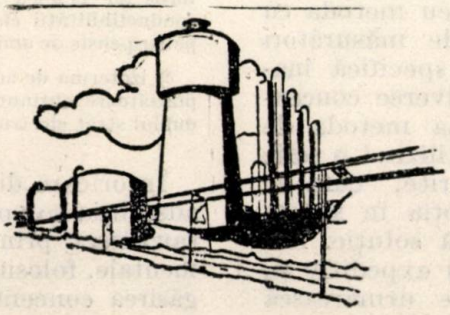
— instalații care să necesite aparatură simplă și materiale realizabile și accesibile în țara noastră ;

— investiții mici.

Producția de P.V.C. care să corespundă acestor condiții trebuie, deci, să ia o dezvoltare mare în cel de-al doilea cincinal, așa cum prevăd directivele Congresului al II-lea al P.M.R. și ale Plenarei C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, dîndu-se o soluționare practică industrială cît mai rapidă, prin procedeul de hidroclorurare a acetilenei.

Bibliografie

1. Smirnov N.I., Cauciucul sintetic. Ed. de Stat tehnico-științifică pentru literatură chimică, 1919, trad. I.D.T.
2. * * *, Producerea clorurii de vinil din acetilenă, Dos. I.D.T. 8 130.
3. Turzo Gh., Masele plastice polivinilice, Dos. I.D.T. 9 926.
4. Corsak V.V., Monomerii, Editura pentru literatură străină, Moscova 1951, trad. I.D.T.
5. * * *, Rășini vinilice, fabricarea clorurii de vinil, I.D.T. ICECHIM, dos. 975.
6. * * *, Rășini vinilice, Dos. I.D.T.
7. * * *, Manualul chimistului vol. II, Ed. Tehnică (AGIR) p. 1 372.
8. * * *, M.613 : Clorura de vinil.
9. Plehac V., Analiza rațională a fabricării clorurii de vinil, trad. C.S. I.D.T. Industria Chimică, nr. 3/1953.
10. Ghinsling A.M., Schemele tehnologice moderne pentru obținerea și prelucrarea hidrocarburilor gazoase, trad. IPROCHIM, 1947.
11. Gavăt I. și Costescu D., Produși macromoleculari, Ed. Tehnică, 1954.
12. Winnacker K., Organische Technologie, p. 632 —634, 1952.
13. * * *, M. 299.
14. * * *, Idem 22. Fila nr. XXVII — 51 CIOS TRAGET nr. 22/82.
15. * * *, Fiat, nr. 867.
16. * * *, Bios 1 290.
17. * * *, Bios, final report, idem 22.
18. * * *, Dosar I.D.T. 14 844.
19. Necrasov A.S. și Krențel B.A., Prelucrarea chimică a hidrocarburilor gazoase din țiței, Ed. Tehnică, 1951 (trad. din l. rusă).
20. Platanov V.M., Revista Himiceskaia Promîșlennosti, nr, 5, 1954, trad. I.D.T., caiet selectiv, p. 128.
21. Forbath T.P. și Gaffney B.J., Acetylene by the BASF Process, Rev. Petroleum Rafiner, vol. 33, nr, 12, 1954.
22. Cazimir E., Gazele de craking, materie primă pentru industria chimică în R.P.R., Revista de Chimie, nr. 3, 1948.
23. * * *, Himiceskaia nauka Promîșlennosti, nr. 3, 1957, p. 53—59.
24. Barg E.I., Tehnologia maselor plastice, trad. Ed. Tehnică, 1957.
25. * * *, Ind. Eng. Chem., nr. 4, 1954.
26. * * *, Chem. Eng., nr. 10, 1955.
27. * * *, L'usine nouvelle, nr. 22, 31, V., 1956.
28. * * *, Chem. Ing. Techn. nr. 12, 1955.
29. * * *, Chem. Trade J., nr. 3 603, V, 138, 1956.
30. Calvin E. ș.a., Vinil and related polymers, 1955.



STUDIUL CONDUCTOMETRIC AL ADSORBȚIEI IONICE

Adsorbția de electroliți tari cu și fără schimb ionic în soluții diluate

R. Bucur

Cercetarea proprietăților adsorbante ale schimbătorilor de ioni, cum și ale adsorbanților comuni, implică măsurători de concentrație și de variație a acesteia, datorită fixării ionilor pe suprafața activă. Afară de metodele chimice clasice de analiză cantitativă, o aplicație promițătoare în studiul adsorbției ionice o au metodele electrochimice. În acest scop, au fost propuse sau chiar utilizate metoda potențiometrică și metoda titrării conductometrice; măsurători de conductibilitate electrolitică au fost utilizate de Nazarov și Lukianov [1] numai pentru urmărirea variației de concentrație datorită adsorbției.

În lucrarea de față, se aplică măsurătorile de conductibilitate electrolitică la determinarea adsorbției ionice, indicîndu-se metoda de lucru în două cazuri, și anume:

A. Adsorbția cu schimb ionic a HCl pe cărbune activ în suspensie apoasă.

B. Adsorbția fără schimb ionic a HCl pe macromolecule coloidale de proteine.

I. METODA EXPERIMENTALĂ

Conductibilitatea electrolitică specifică γ a unei soluții diluate de electrolit tare, la o temperatură dată, variază liniar cu concentrația c a soluției [2] după o relație de forma:

$$\gamma = \gamma_0 + Kc,$$

în care γ_0 și K sînt niște constante.

Prezența termenului γ_0 în ecuația conductibilității reprezintă contribuția conductibilității specifice proprii a solventului (datorită impurităților) la conductibilitatea globală a amestecului și are, în general, valori mici care pot fi neglijate. Cînd însă γ_0 are valori comparabile cu conductibilitatea electrolitică specifică a soluției, în domeniul de concentrație studiat, se impune corectarea mărimilor determinate experimental prin scăderea valorii γ_0 [3] sau reprezintînd grafic diferența, $\gamma - \gamma_0 = Kc$.

Procedeul experimental de trasare a izotermei de adsorbție, formal analog cu metoda cu indicatori radioactivi [4], include măsurători de conductibilitate electrolitică specifică înainte și după adsorbție, pentru diverse concentrații de electrolit în soluție. La metoda de față, aceasta se poate face, fie utilizînd o serie de soluții de concentrații diferite, cum se măsoară în mod obișnuit adsorbția în sistem solid-lichid, fie utilizînd o singură soluție. Am ales procedeul ultim ca fiind mai expeditiv și, mai ales, fiindcă permite să se urmărească adsorbția în mod progresiv *pe una și aceeași probă de adsorbant.*

În acest scop, într-un volum determinat de solvent v_0 se adaugă succesiv volumele v_1 de soluție de electrolit de concentrație c°_1 și se măsoară variația de conductibilitate electrolitică specifică, γ_1. Se repetă operația, după ce — în prealabil — în aceleași condiții s-a adăugat solventului m grame de corp adsorbant. Valorile conductibilității electrolitice specifice la echilibru de adsorbție γ_2 evident, vor fi totdeauna mai mici decît ale soluției de aceeași concentrație, dar fără adsorbant; diferența de conductibilitate electrolitică se datorește adsorbției.

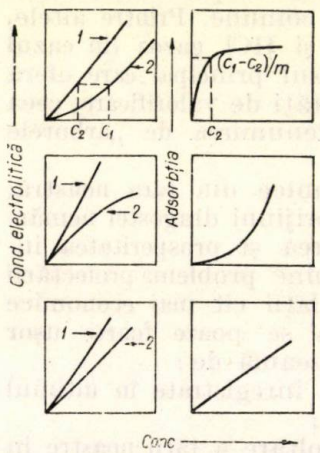


Fig. 1. Dependența formei curbelor de echilibru de izoterma de adsorbție:
1-dreapta de etalonare; $\gamma = Kc_1$
2-curba de echilibru, $\gamma_2 = f(c_1)$

Reprezentînd cele două mărimi determinate experimental γ_1 și γ_2 în funcție de concentrația calculată c_1 a soluției, vom găsi: 1) dreapta de etalonare de forma $\gamma_1 = Kc_1$ (într-un domeniu mai larg de concentrație, dreapta se recurbează spre axa absciselor) și 2) curba de echilibru $\gamma_2 = f(c_1)$ a cărei formă depinde în mod direct de caracteristicile izotermei de adsorbție a electrolitului din soluție.

În fig. 1, sînt reprezentate izotermele de adsorbție și curbele de echilibru în trei cazuri diferite, și anume:

a) izoterma de adsorbție concavă (de tip Langmuir) și curba de echilibru convexă ce caracterizează totdeauna o adsorbție de acest tip;

b) izoterma de adsorbție convexă calculată din măsurătorile lui Nazarov și Lukianov [1] de variație a conductibilității electrolitice la adsorbția $Ba(OH)_2$ și KOH pe suspensie de amidon „acid" și curba de echilibru concavă;

c) izoterma de adsorbție liniară și curba de echilibru corespunzătoare obținută în cazul schimbului de ioni Me^+/H^+ în dublul strat electric difuz pe cărbune activ.

În oricare dintre cele trei cazuri de mai sus, adsorbția se poate determina *grafic*, ca în fig. 1, sau direct prin *calcul*, din măsurătorile experimentale, folosind dreapta de etalonare pentru găsirea concentrației de echilibru.

A. Adsorbție cu schimb ionic. Adsorbția HCl pe cărbune activ în suspensie apoasă

1. *Trasarea izotermei de adsorbție.* Cu metoda descrisă mai sus s-au făcut măsurători de adsorbție de HCl pe cărbune activ în suspensie apoasă. S-a lucrat în volume inițiale $v_0 = 100$ ml apă simplu distilată cu $m = 0{,}5$ g cărbune activ care prezenta o conductibilitate electrolitică specifică medie în apă, $\gamma_0 = 7 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Temperatura a fost menținută constantă la $20 \pm 0{,}2°C$, iar măsurătorile de rezistivitate a soluțiilor diluate de electroliți au fost făcute cu o punte electronică de conductibilitate cu indicator vizual de echilibru (treflă catodică) și cu electrozi de imersie de platină platinată (fapt care a constituit un factor permanent de erori).

Factorul de rezistență al celulei de conductibilitate, valoarea medie a nouă determinări cu soluție de KCl, a fost $C = 0{,}3689$.

Valorile conductibilității electrolitice specifice inițiale și cele ale echilibrului de adsorbție, cum și valorile adsorbției determinate prin calcul, sînt date în tabela 1.

Tabela 1

DREAPTA DE ETALONARE, CURBA DE ECHILIBRU ȘI MĂRIMEA ADSORBȚIEI, CALCULATĂ PENTRU HCl PE CĂRBUNE ACTIV ($\gamma_0 = 71{,}07 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)

$\gamma_1 \cdot 10^6$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	c_1 mval/l	$\gamma_2 \cdot 10^6$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	c_2 mval/l	a mval/g	c/a g/l
3,15	0,000	71,07	0,000	0,000	—
79,6	0,199	—	—	—	—
163,2	0,398	139,2	0,177	0,442	0,401
244,3	0,596	195,2	0,307	0,578	0,531
326,5	0,793	252,7	0,443	0,700	0,632
409,9	0,990	323,6	0,612	0,756	0,798
493,9	1,185	389,5	0,781	0,808	0,967
567,5	1,380	464,0	0,955	0,850	1,123
650,6	1,574	537,7	1,128	0,892	1,265
726,2	1,768	610,7	1,304	0,928	1,406

Dreapta de etalonare pentru HCl, $\gamma_1 = , = 4{,}12 \cdot 10^{-4} \cdot c_1$ și curba de echilibru, $\gamma_2 = f(c_1)$, a cărei orientare indică o adsorbție de tip Langmuir, este dată în fig. 2 *a*. Deoarece cărbunele activ conține impurități minerale, curba de echilibru este deplasată față de originea sistemului de coordonate cu valoarea $\gamma_0 = 71{,}07 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Aplicînd corecția grafică de conductibilitate și admițînd că γ_0 variază foarte puțin în timpul măsurătorilor, s-a trasat punctat dreapta de etalonare deplasată și astfel s-a calculat concentrația de echilibru.

În fig. 2 *b*, este reprezentată izoterma de adsorbție a HCl pe cărbune activ și forma ei liniară (c_2/a în funcție de c_2). Valorile constantelor din ecuația lui Langmuir, a_{max} și b, s-au calculat din reprezentarea liniară a izotermei și s-au găsit :

$a_{max} = 1{,}09$ mval HCl/g cărbune activ și $b = 0{,}266$.

2. *Discutarea rezultatelor experimentale.* Cărbunele activ folosit în experiențele noastre, care conținea impurități minerale, adsoarbe electrolitul din soluție prin schimb ionic [5,6]. Reacția de echilibru al schimbului de ioni dintre cărbu-

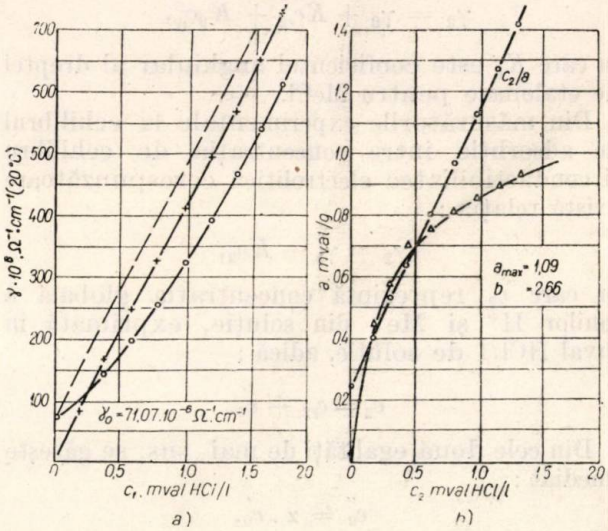


Fig. 2. Curba de etalonare, curba de echilibru și izoterma de adsorbție a HCl pe cărbune activ.

nele activ și ionii H^+ din soluție poate fi scrisă astfel :

$$[\text{cărbune}]\mathcal{X}Me + H^+ \rightleftharpoons [\text{cărbune}]\mathcal{X}H + Me^+,$$

în cazul cînd ionul schimbat este monovalent.

Aplicînd acestui echilibru legea acțiunii maselor [7] găsim valoarea constantei de echilibru, k :

$$k = \frac{[Me^+]\ [H\mathcal{X}]}{[H^+]\ [Me\mathcal{X}]}.$$

Introducînd alte notații, constanta de echilibru se poate scrie :

$$k = \frac{c_0''(c_1 - c_{r_2}) \cdot d}{c_{r_2}(y - c_0'')\, m} \cdot 10^3,$$

în care :

$[Me^+] = c_0''$ este concentrația de echilibru în soluție a ionilor desorbiți, exprimată în mval/l ;

$[H^+] = c_{r_2}$ — concentrația de echilibru în soluție a ionilor de hidrogen, exprimată în mval/l ;

$[H\mathcal{X}] = \frac{(c_1 - c_{r_2}) \cdot d}{m} \cdot 10^3$ — concentrația ionilor de hidrogen adsorbiți pe cărbune, exprimată în mval/l cărbune ;

$y = \frac{a_{r\,max} \cdot d}{m} \cdot 10^3$ — adsorbția maximă reală a ionilor de hidrogen pe cărbune, exprimată în mval/l cărbune ;

d — densitatea cărbunelui, g/cm³.

La echilibrul de adsorbție, conductibilitatea electrolitică a soluției este suma a doi termeni corespunzători celor două specii de ioni din soluție, H^+ și Me^+ de concentrație c_{r2}, respectiv c_0'', adică :

$$\gamma_2 = \gamma_0 + Kc_{r2} + K_0 c_0'',$$

în care K_0 este coeficientul unghiular al dreptei de etalonare pentru MeCl.

Din măsurătorile experimentale la echilibrul de adsorbție între concentrația de echilibru și conductibiliatea electrolitică corespunzătoare există relația :

$$\gamma_2 = \gamma_0 + Kc_2,$$

în care c_2 reprezintă concentrația globală a ionilor H^+ și Me^+ din soluție, exprimată în mval HCl/l de soluție, adică :

$$c_2 = c_{r2} + c_0'.$$

Din cele două egalități de mai sus, se găsește imediat :

$$c_0'' = \alpha \, . \, c_0',$$

în care $\alpha = K/K_0$ și c_0' este concentrația ionilor Me^+, exprimată în mval HCl/l de soluție.

Din expresia constantei de echilibru, se găsește :

$$c_{r2} = \frac{\alpha \, d \, c_0' \cdot 10^3}{mk(y - \alpha c_0') + \alpha \, d c_0' \cdot 10^3} \cdot c_i$$

și mai departe :

$$c_2 = \frac{\alpha \, d \, c_0' \cdot 10^3}{mk(y - \alpha c_0') + \alpha \, d c_0' \cdot 10^3} \cdot c_i + c_0'.$$

Reprezentînd grafic valorile concentrației globale la echilibrul de adsorbție în funcție de concentrațiile inițiale, în cazul adsorbției HCl pe cărbune activ, obținem diagrama din fig. 3.

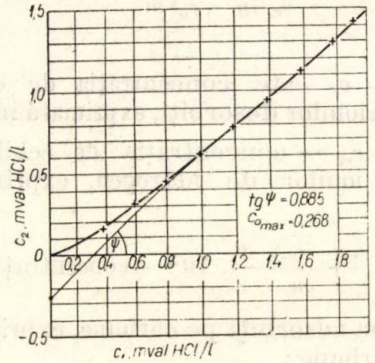


Fig. 3. Variația concentrației globale de echilibru, în funcție de concentrația inițială a HCl.

La început, din cauză că termenul c_0' din ecuația de mai sus variază mult, avem o dependență curbilinie a lui c_2 de c_1. Apoi, dependența devine liniară, ceea ce indică saturarea suprafeței adsorbantului cu ioni H^+ și că ionii Me^+ din soluție au ajuns practic la concentrație constantă.

Ecuația tangentei la această curbă :

$$c_2 = \text{tg } \psi \cdot c_1 - c_2^0$$

în porțiunea liniară a curbei se confundă chiar cu aceasta și atunci ordonata la origine c_2^0 este egală chiar cu $c_{0\,max}'$, adică valoarea absolută a ordonatei la origine reprezintă cantitatea maximă de ioni Me^+ desorbiți prin schimb de ioni H^+ și constituie corecția la concentrația de echilibru.

Putem calcula acum $a_{r\,max}$, adsorbția maximă reală, care este :

$$a_{rmax} = a_{max} + \frac{c_{0\,max}'}{m} = 1{,}626 \text{ mval HCl/g cărbune.}$$

Coeficientul unghiular al tangentei pentru valoarea $c_0' = c_{0\,max}'$ ne permite să calculăm constanta de echilibru k a reacției de schimb ionic. Admițînd că ionii monovalenți schimbați de pe cărbune sînt ionii Na^+ sau K^+, valoarea raportului $\alpha \cong 4$, deoarece coeficienții unghiulari ai dreptelor de etalonare pentru NaCl și KCl sînt aproximativ egali, $k \cong 110 \cdot 10^{-6}$. Așa fiind, înlocuind mărimile cunoscute în ecuația de mai jos, găsim constanta de echilibru :

$$k = \frac{\alpha \, d \, c_{0\,max}' \cdot 10^3}{m(y - \alpha c_{0\,max}')}(\text{ctg } \psi - 1) = 8{,}6 \cdot 10^{-2}$$

pentru :

$c_{0max}' = 0{,}268$ mval/l ;
$y = 971{,}6$ mval/l ;
$d = 0{,}3$ g/cm³ ;
tg $\psi = 0{,}885$;
$m = 0{,}5$ g.

B. Adsorbția fără schimb ionic. Adsorbția HCl pe macromolecule coloidale de proteine în soluție apoasă

1. *Trasarea izotermei de adsorbție.* Deoarece, în acest caz, adsorbantul este dispersat omogen într-o soluție apoasă, tehnica de lucru pentru trasarea izotermei de adsorbție este diferită de cazul adsorbției în sistem eterogen tratat mai sus ; spre deosebire de acesta, concentrația de electrolit în soluție este dată și se variază concentrația de corp adsorbant în contact cu electrolitul. Utilizarea în măsurători a unei singure soluții a avut drept urmare o variație de concentrație a electrolitului și datorită efectului de volum de care se ține mereu seamă la calcularea adsorbției.

Măsurarea adsorbției s-a făcut într-o soluție de HCl de concentrație $c_1^0 = 13{,}043$ mval/l, la care s-a trasat dreapta de etalonare; apoi, în continuare s-au adăugat volume determinate de soluție 5% clei de oase. Urmărindu-se variația de conductibilitate electrolitică în funcție de concentrația finală de clei în soluție, se obține curba *II* din fig. 4: în punctul *A*, curba de

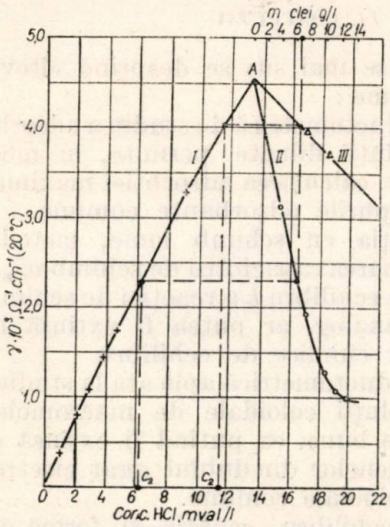


Fig. 4. Variația conductibilității electrolitice specifice la adsorbția HCl pe clei de oase, în funcție de concentrația cleiului:
I — curba de etalonare;
II — curba de echilibru;
III — efectul de volum asupra concentrației inițiale.

etalonare se „frînge" o dată cu adăugarea soluției de clei, conductibilitatea electrolitică scade repede și apoi devine constantă

$$\sim 9{,}4 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Această scădere este cauzată de două efecte, și anume: diluarea soluției în HCl și adsorbția HCl. Efectul diluării asupra concentrației inițiale c_1^0, calculat, este redat de dreapta *III*. Diferența de concentrații de HCl pentru diverse valori ale lui m, raportată la 1 g macromolecule proteice, ne dă tocmai valoarea adsorbției.

În tabela 2 și în tabela 3 sînt redate variațiile de conductibilitate electrolitică, cum și valorile adsorbției calculate.

Tabela 2

VARIAȚIA CONDUCTIBILITĂȚII ELECTROLITICE SPECIFICE A SOLUȚIEI DE HCl, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA DE CLEI ÎN SOLUȚIE

$\gamma_2 \cdot 10^6$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	m clei, g/l	c_1 mval/l	c_2 mval/l
4554,3	0,0	13,043	13,043
3126,3	4,0	12,00	7,84
1951,9	7,4	11,11	5,31
1299,0	10,3	10,34	3,45
1098,0	11,6	10,00	2,93
1013,4	12,9	9,67	2,73

Reprezentarea grafică a adsorbției în funcție de concentrația de echilibru ne arată că, și în acest caz, avem o adsorbție de tip Langmuir. Izoterma de adsorbție are o limită superioară netă $a_{max} \cong 0{,}8$ mval HCl/g clei, care concordă foarte bine cu valoarea calculată din reprezentarea liniară a izotermei, $a_{max} = 0{,}804$ mval HCl/g clei. Izoterma de adsorbție a HCl pe

Tabela 3

IZOTERMA DE ADSORBȚIE A HCl PE MACROMOLECULE DE PROTEINE ($k = 6{,}79$, $1/n = 0{,}133$)

m clei, g/l	a mval/g	c_2 mval/g	log ($c_2 - 2{,}55$)	log a
1	0,780	11,97	—	—
2	0,800	10,90	0,862	—
3	0,800	9,83	0,794	−0,097
4	0,805	8,77	0,787	−0,094
5	0,814	7,68	0,608	−0,089
6	0,805	6,61	0,497	−0,094
7	0,785	5,69	0,362	−0,105
8	0,762	4,85	0,190	−0,118
9	0,725	4,12	0,000	−0,140
10	0,683	3,55	−0,244	−0,166
11	0,636	3,12	−0,538	−0,196
12	0,588	2,84	−0,824	−0,234
13	0,530	2,70		−0,276

macromolecule de proteine, după cum se vede în fig. 5, este deplasată de la originea sistemului de coordonate, datorită faptului că produsul

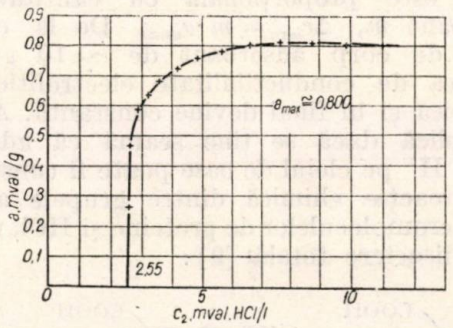


Fig. 5. Izoterma de adsorbție a HCl pe macromolecule de proteine, calculată din măsurători de conductibilitate electrolitică specifică.

de adsorbție are și el o conductibilitate electrolitică proprie, echivalentă cu cea a unei soluții de HCl de concentrație 2,55 mval/l.

2. *Discutarea rezultatelor experimentale.* Adsorbția ionilor H^+ pe macromolecule de proteine, cum și în majoritatea cazurilor de adsorbție de electroliți din soluție [8], urmează ecuația empirică a lui Freundlich:

$$a = kc^{1/n},$$

în care k și $1/n$ sînt constante.

Din această ecuație, scrisă explicit, se poate calcula dependența dintre concentrația de echilibru c_2 și concentrația inițială c_i și apoi curba de echilibru $\gamma_2 = f(c_i)$. Pentru aceasta, trebuie

rezolvată ecuația de gradul $1/n$, rezultată din ecuația lui Freundlich :

$$mkc_2^{1/n} + c_2 - c_i = 0.$$

În cazul particular, cînd $n = 2$, soluția convenabilă a ecuației de mai sus ne conduce la relația :

$$c_2 = \frac{1}{2}\left[(2c_1 + m^2k^2) - mk\sqrt{4c_1 + m^2k^2}\right]$$

și pentru curba de echilibru :

$$\gamma_2 = \frac{K}{2}\left[(2c_1 + m^2k^2) - mk\sqrt{4c_1 + m^2k^2}\right].$$

Din expresia curbei de echilibru, se vede că conductibilitatea electrolitică la echilibrul de adsorbție poate fi schimbată prin variația, fie a concentrației inițiale c_1, fie a cantității de corp adsorbant m și că dependența nu este liniară. Porțiunea liniară a curbei *II* din fig. 4 se datorește faptului că HCl se găsește mereu în exces, iar adsorbția are valoarea maximă și este constantă, a_{max} = const., variația de concentrație, respectiv de conductibilitate electrolitică, este proporțională cu cantitatea de adsorbant m, $\Delta c_{max} = m \cdot a_{max}$. De la concentrația de corp adsorbant de ~ 10 g/l clei, scăderea de conductibilitate electrolitică este mai mică și în final devine constantă. Aceasta se explică dacă se ține seamă că adsorbția ionilor H^+ pe cleiul de oase poate fi considerată ca o reacție chimică dintre grupele aminice ale macromoleculelor de proteine și HCl, urmată de o disociere totală [9] :

$$R\begin{cases}COOH\\NH_2\end{cases} + HCl \rightleftarrows R\begin{cases}COOH\\NH_3Cl\end{cases};$$

$$R\begin{cases}COOH\\NH_3Cl\end{cases} \longrightarrow R\begin{cases}COOH\\NH_3^+\end{cases} + Cl^-.$$

Ca urmare, în soluția finală vom avea ioni Cl^- și particule coloidale de proteine încărcate pozitiv, ce conferă soluției o conductibilitate electrolitică echivalentă cu cea a unei soluții de HCl de 2,55 mval/l.

Valorile constantelor din ecuația lui Freundlich au fost determinate din reprezentarea grafică a lui log a, în funcție de log $(c_2 - 2{,}55)$. Se găsesc pentru acestea valorile $k = 6{,}79$ și $1/n = 0{,}133$.

II. CONCLUZII

Din cele expuse mai sus se desprind cîteva concluzii și anume :

1. Metoda conductometrică de studiu a adsorbției ionice în soluții diluate permite, în mod simplu și imediat, calcularea adsorbției maxime, a_{max}, pentru corpurile adsorbante comune.

2. La adsorbția cu schimb ionic, metoda permite determinarea capacității de schimb $a_{r\,max}$ și a constantei de echilibru k a reacției de schimb ionic. În mod analog, ar putea fi extinsă la studiul reacțiilor chimice de echilibru.

3. Metoda conductometrică aplicată la studiul adsorbției în soluții coloidale de macromolecule dă rezultate bune, ea putînd fi extinsă și la studiul fenomenelor din dublul strat electric al sistemelor coloidale comune.

4. Curba de echilibru, ecuația și forma ei, permit o caracterizare imediată a fenomenelor de adsorbție.

Bibliografie

1. Nazarov V.I., Lukianov A. B., Koll. Journ., 1955, 17, 4, 302.
2. Böttiger W., Physikalische Methoden der analytischen Chemie II, Leipzig, 1936.
3. Kohlrausch F., Holborn L., Das Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der wässerigen Lösungen, Leipzig, 1916.
4. Spitin V. I. și colab., Metode de lucru cu izotopi radioactivi, Ed. Tehnică, București, 1957.
5. Kolthof I. M., Z. Elektrochem. 1927, 33, 497,
6. Frumkin A., Koll. Z. 1930, 51, 123.
7. Samuelson O., Ion exchangers in analytical chemistry, cap. III.
8. Buzágh A., Kolloidika, Budapest, cap. VI, 1951.
9. Jirgensons B., Straumanis M. E., A short textbook of colloid chemistry, London, 1954.

BREVETE

PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA ACIDULUI SALICILIC

Brevet R.P.U. 143.833. Data înregistrării: 14 decembrie 1955. Data publicării: 30 noiembrie 1957. *Titular*: Statul Ungar. *Autor*: Mézes F.

Din acidul salicilic brut se poate obține acid salicilic pur pentru scopuri farmaceutice sau alimentare, prin transformarea acidului salicilic brut, în mediu apos, cu hidroxid de amoniu, în salicilat de amoniu, reglînd soluția la circa 7 *p*H și tratînd soluția cu cărbune activ. Apoi, la această soluție se adaugă hidrosulfit de sodiu. În continuare, se extrage, cu acid clorhidric conc. chimic pur, cu acid sulfuric sau cu acid sulfuric chimic pur 20—25%, acidul salicilic pur.

Acidul salicilic astfel obținut nu prezintă nici o urmă de metal și nu conține gudron. Necesită aparataj și personal mai puțin decît procedeele cu cristalizare și sublimare.

Pierderea este de numai 3—5% față de 10—20% în procedeele aplicate anterior în industrie.

DESPRE UNELE METODE NOI DE MICRODOZARE A POTASIULUI *)

Nicola P. Penceff

Doctor în ştiinţe chimice, profesor la catedra de chimie analitică a Universităţii din Sofia

În cadrul catedrei de chimie analitică de la Universitatea din Sofia, s-au elaborat o serie de metode de microanaliză, care să servească la studiul microconstituenţilor diferitelor corpuri din natură (minerale, roci, ape minerale, gaze naturale etc.) în vederea rezolvării unor probleme geochimice, hidrochimice şi biologice. Pot fi citate în special metodele pentru semimicrodozarea gravimetrică a stronţiului şi aluminiului, cele de microdozare spectrofotometrică a calciului, a stronţiului, a plumbului şi a borului, ca şi metodele de dozare microgazometrică a gazelor rare şi a substanţelor ce pot dezvolta gaze (săruri de amoniu, azotaţi şi substanţe organice) etc. De asemenea, s-au pefecţionat diferite metode de polarografie şi de analiză spectrală. Cea mai mare parte din aceste metode noi sînt publicate sau au fost expuse la conferinţe ştiinţifice.

În lucrarea de faţă se prezintă, pe scurt, două metode de microdozare a potasiului, bazate pe principii cu totul diferite.

Prima din aceste metode, elaborată de M. Pavlova şi N. Jordanov, constă în izolarea potasiului sub formă de cobaltinitrit de potasiu şi de sodiu, al cărui conţinut în cobalt este determinat polarografic. Din cantitatea de cobalt, se deduce cantitatea corespunzătoare de potasiu. Deoarece compoziţia precipitatului depinde de modul de lucru ca şi de concentraţiile ionilor de potasiu şi sodiu, este necesar ca precipitarea potasiului să fie făcută în condiţii perfect definite.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de precipitare s-au făcut o serie de determinări cu ajutorul unor soluţii a căror concentraţie în potasiu era cunoscută. În cea mai mare parte a încercărilor, a fost folosită o soluţie standard, din care s-au luat probe de 0,2 ml conţinînd fiecare 40,32 μg K. Precipitarea s-a efectuat prin adăugarea, picătură cu picătură, a unei soluţii de cobaltinitrit de sodiu (45 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 19 g $NaCH_2COO$ şi 18 g CH_3-COOH în 120 ml apă) pregătită după indicaţiile lui Charlot [1] şi diluată cu jumătate din volumul ei cu alcool 95% sau apă. Precipitatul s-a lăsat în repaos cîteva ore, după care s-a separat prin filtrare printr-un microtub cu placă din sticlă poroasă după Pregl, şi s-a spălat cu un lichid adecvat. Precipitatul astfel separat, s-a redizolvat în apă acidulată cu acid clorhidric, iar soluţia s-a evaporat la sec. Reziduul s-a reluat cu acid azotic $n/10$, s-a adăugat o soluţie tampon preparată din amoniac şi azotat de amoniu $n/10$. Cobaltul care, în aceste condiţii trece sub formă de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ este dozat polarografic. Experienţele au arătat că cantităţile de cobalt găsite nu depind de timpul în care precipitatul este lăsat în repaos înainte de filtrare (tabela 1).

S-au făcut, de asemenea, încercări modificîndu-se condiţiile de precipitare şi de spălare a precipitatului. Datele din tabela 2 arată că se obţin rezultate stabile atunci cînd precipitarea se face cu o soluţie de cobaltinitrit de sodiu diluată cu alcool şi cînd precipitatul obţinut este spălat mai întîi cu o soluţie tampon (formată din volume egale de CH_3-COOH 1% şi $NaCH_2-COOH$ 1%) şi apoi cu alcool 70 %.

Tabela 1

Nr. experienţei	Cantitatea de K, μg	Timpul de depunerea precipitatului, ore	Cantitatea de CO găsită, μg
1	40,3	16	33,8
2	40,3	15	33,6
3	40,3	1	33,8
4	40,3	1	33,7

Dacă se exprimă compoziţia variabilă a cobaltinitritului prin formula $K_x\ Na_{(3-x)}\ [Co(NO_2)_6].\ nH_2O$, relaţia între concentraţia ionilor de potasiu şi mărimea lui x (compoziţia precipitatului) poate fi reprezentată prin curba construită de Korenman, Cheianova şi Glazunova [2] care este dată în fig. 1.

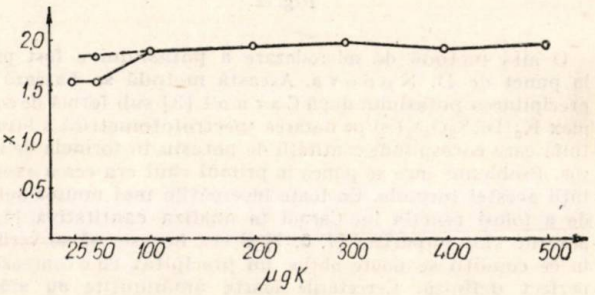


Fig. 1.

Se observă că valoarea lui x creşte încet cu creşterea concentraţiei ionilor de potasiu, după o lege care nu este aplicabilă pentru concentraţiile iniţiale în potasiu de 20—80 μg în 0,5 ml.

Compoziţia medie a precipitatelor obţinute urmînd condiţiile indicate în tabela 2 (probele 2,3,4,5,6,7) corespunde formulei $K_{1.84}Na_{1.16}\ [Co(NO_2)_6]$, după care valoarea lui x ($= 1{,}84$) se găseşte exact în prelungirea curbei şi nu contrazice alura generală a acesteia (vezi porţiunea punctată din figură).

Tabela 2

Nr. experienţei	Cantitatea de K, μg	Reactivul	Soluţia de spălare		Cantitatea de CO găsită, μg
			I	II	
1	40,3	soluţie alcoolică	3 ml soluţie tampon	7 ml alcool 70%	33,3
2	40,3	soluţie alcoolică	2 ml soluţie tampon	5 ml alcool 70%	33,6
3	40,3	soluţie alcoolică	2 ml soluţie tampon	5 ml alcool 70%	33,2
4	40,3	soluţie alcoolică	2 ml soluţie tampon	5 ml alcool 70%	33,2
5	40,3	soluţie alcoolică	2 ml soluţie tampon	5 ml alcool 70%	33,3
6	40,3	soluţie alcoolică	2 ml CH_3COOH 3%	5 ml alcool 70%	33,3
7	40,3	soluţie alcoolică	2 ml CH_3COOH 3%	5 ml alcool 70%	33,4
8	40,3	soluţie alcoolică	20 ml soluţie tampon		9,4
9	40,3	soluţie alcoolică	20 ml alcool 70%		35,0
10	20,2	soluţie apoasă	2 ml CH_3COOH 3%	5 ml alcool 70%	16,8
11	80,6	soluţie apoasă	2 ml CH_3COOH 3%	5 ml alcool 70%	66,6
12	161,3	soluţie apoasă	2 ml CH_3COOH 3%	5 ml alcool 70%	125,6

*) Lucrarea a fost susţinută în cadrul *Conferinţei Naţionale a Chimiştilor Analişti*, Bucureşti, 1958.

După compoziţia de mai sus poate fi evaluată cantitatea de potasiu (x), folosind următoarea formulă:

$$x = \frac{39{,}6 \cdot 1{,}84}{58{,}94} A = 1{,}21\ A$$

în care A reprezintă cantitatea de cobalt găsită.

Pentru determinarea polarografică a cobaltului în soluţia care conţine complexul $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (şi în parte şi complexul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$) se folosea treapta polarografică care corespunde reducerii ionilor Co^{2+} pînă la cobalt elementar şi care este reprodusă în fig. 2. Oxigenul se elimină cu ajutorul sulfitului de sodiu, maximele fiind suprimate prin adăugarea cîtorva picături dintr-o soluţie de roşu de metil.

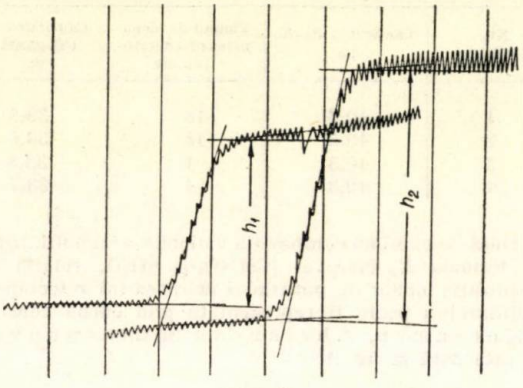


Fig. 2.

O altă metodă de microdozare a potasiului a fost pusă la punct de D. Nonova. Această metodă se bazează pe precipitarea potasiului după Carnot [3] sub formă de complex $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$ şi pe dozarea spectrofotometrică a bismutului care corespunde cantităţii de potasiu în formula de mai sus. Problema care se punea în primul rînd era cea a exactităţii acestei formule. Cu toate încercările mai multor autori de a folosi reacţia lui Carnot în analiza cantitativă [4,5], părerile sînt împărţite [4, 6, 7] şi era necesar să se verifice în ce condiţii se poate obţine un precipitat cu o compoziţie perfect definită. Cercetările foarte amănunţite au arătat că pH-ul soluţiei are un rol preponderent în compoziţia precipitatului şi mai cu seamă în ceea ce priveşte hidroliza bismutului. Se obţine o exactitate şi o reproductibilitate suficentă cînd reactivul, care conţine sarea de bismut, este acidulat cu HCl în aşa fel încît pH-ul să fie aproximativ 1. În acest mod se evită hidroliza bismutului şi se obţine un precipitat a cărui compoziţie corespunde exact formulei.

Pentru stabilirea modului de lucru al metodei s-au făcut încercări cu o soluţie standard de clorură de potasiu a cărei concentraţie exactă a fost determinată prin metoda gravimetrică cu perclorat de potasiu.

S-au evaporat la sec volume alicote din această soluţie conţinînd fiecare de la 10 la 100 µg K, în vase de 25 ml, în baie de apă. S-a adăugat apoi reactivul [8] proaspăt preparat, care conţine 4—5 picături dintr-un amestec compus din: o picătură de soluţie de hiposulfit de sodiu (10 g sare cristalină dizolvate în 15 ml apă), o picătură de soluţie de azotat de bismut (4 g sare dizolvate în 15 ml acid clorhidric 20%), diluate în 0,5 ml apă şi la care s-a adăugat o picătură de acid clorhidric concentrat şi 2 ml alcool 95%. După 15—45 min de repaos, precipitatul galben-verde obţinut a fost filtrat cu ajutorul unui microtub de filtrare „91 G 3" sau „91 G 4" şi spălat de 2—3 ori cu alcool pur.

Precipitatul astfel izolat (separat) a fost redizolvat în apă; s-a adăugat acid sulfuric (5 ml H_2SO_4 2 n) şi iodură de potasiu (0,2 g). În aceste condiţii se obţine complexul $[BiI_4]^-$ de culoare potocalie, care se dozează colorimetric [9,10]. Măsurarea extincţiei s-a făcut cu un colorimetru fotoelectric ∅ 9 K-M, prin metoda substituţiei, utilizînd filtrul cu bandă albastră. Din tabelele 3, 4 şi 5 se poate deduce precizia şi reproductibilitatea metodei propuse.

Tabela 3

PROBE CU 10,0 µg K

Extincţia	Cantitatea de Bi găsită, µg	Cantitatea de K calculată, µg	Eroarea, %
0,062	18,0	10,1	+1,0
0,060	17,5	9,8	—2,0
0,064	18,8	10,4	+4,0
0,063	18,0	10,1	+1,0
0,058	17,0	9,6	—4,0
0,060	17,5	9,8	—2,0
0,063	18,0	10,1	+1,0

Tabela 4

PROBE CU 40,0 µg K

Extincţia	Cantitatea de Bi găsită, µg	Cantitatea de K calculată, µg	Eroarea, %
0,110	69,0	38,8	—3,0
0,114	71,0	39,9	—0,3
0,115	71,5	41,1	+0,3
0,119	74,0	41,5	+4,0
0,112	69,5	39,0	—2,5
0,114	71,0	39,9	—0,3
0,116	72,0	40,5	+1,3

Tabela 5

PROBE CU 100,0 µg K

Extincţia	Cantitatea de Bi găsită, µg	Cantitatea de K calculată, µg	Eroarea, %
0,278	174,0	97,7	—2,3
0,283	176,5	99,2	—0,8
0,280	175,0	98,2	—1,8
0,290	181,5	101,9	+1,9
0,275	172,0	96,5	—3,5
0,280	175,0	98,2	—1,8
0,277	173,0	97,1	—2,9

Metodele descrise sînt foarte potrivite pentru determinarea potasiului în serul sanguin. În acest scop, este suficient să se ia 0,2 ml din serul de analizat, care mai întîi se incinerează, şi apoi reziduul se dizolvă în puţină apă (0,2 ml).

Bibliografie

1. Charlot G. et Bézier D. Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. Paris, 1955.
2. Korenman I. M., Seianova F. R. şi Glazunova Z. I., Folosirea atomilor marcaţi în chimia analitică, edit. Acad. de Ştiinţe a URSS, Moscova, 1955, pag. 29.
3. Carnot A., Ber., *9*, 1434, 1876.
4. Pauly C., Chem. Ztrb., *1887*, 553.
5. Carnot A., C. R., *86*, 480, 1878.
6. Küster F. W. u. Crüters M., Z. anorg. Chem. *36*, 325, 1903.
7. Belousova E. V., Refer. Jurnal, kn. 2, 164, 1955.
8. Lutz O., Z. analyt. Chem., *59*, 145, 1920: Ztrb., 1920, IV, 496.
9. Sendel E. B., Determinarea colorimetrică a urmelor de metale, 1944 pag. 174.
10. Fresenius R. u. Jander G., Handbuch der analytischen Chemie, Band I a, 1940, S. 128.

AL VIII-LEA CONGRES MENDELEEV DE CHIMIE

La 16 martie a.c. au început, la Moscova, lucrările celui de-al VIII-lea congres unional de chimie generală şi aplicată, fapt ce constituie un eveniment deosebit în dezvoltarea ştiinţei şi tehnicii sovietice.

Congresul, purtînd numele marelui chimist rus *D.I. Mendeleev*, a întrunit pe chimiştii de diferite specialităţi din aparatul de cercetare ştiinţifică şi din producţie, specialişti în planificare, economişti, profesori etc.

Anul acesta se împlinesc 125 de ani de la naşterea marelui savant rus şi 90 de ani de la descoperirea faimoasei legi a periodicităţii elementelor, academicienii A. Nesmianov şi V. Spiţin consacrînd fiecare cîte un raport acestor date memorabile.

Problemele cele mai importante ce s-au dezbătut în timpul congresului s-au axat pe sarcinile ştiinţei şi tehnologiei chimice, aşa cum decurg ele din rezoluţia celui de-al XXI-lea Congres al P.C.U.S.

Congresul al VIII-lea Mendeleev de chimie a acordat, de asemenea, o mare atenţie problemelor teoretice şi, în special, acelora cu privire la structura legăturilor chimice, la cinetica şi la cataliza chimică, la chimia polimerilor înalţi, la chimia izotopilor, la aspectele chimice ale utilizării energiei atomice, la chestiunile teoretice şi aplicate ale electrochimiei, precum şi la chimia coloidală.

Realizările obţinute în ultimul timp în construcţia utilajelor şi aparatelor folosite în industria chimică au fost, de asemenea, examinate sub toate aspectele lor, întrucît tehnologia chimică stă la baza progresului industriei chimice, siderurgiei, energeticii şi a altor ramuri industriale.

Un interes deosebit s-a acordat problemei polimerilor, proceselor petrochimice, proceselor pentru obţinerea îngrăşămintelor minerale, produselor chimice pentru protecţia plantelor, problemelor de biochimie, precum şi celor de chimie în alimentaţie. De asemenea, au fost amplu dezbătute problemele legate de chimia metalelor şi a silicaţilor. Problemele de economie în industria chimică şi de istorie a chimiei au fost adînc analizate în cadrul unor comisii de specialitate.

V. Fiodorov, preşedintele Comitetului naţional al chimiei de pe lîngă Consiliul de miniştri al U.R.S.S., a prezentat un referat cu privire la ţelurile progresului ştiinţific şi tehnic în industria chimică.

În cadrul şedinţelor plenare ale celui de-al VIII-lea Congres Mendeleev de chimie s-au prezentat numeroase referate, dintre care menţionăm :

— *Problemele principale ale chimiei polimerilor*, de către acad. V. Karghin.

— *Principalele probleme ale cineticii chimice*, de către acad. N. Semionov.

— *Principalele probleme ale radiochimiei*, de către acad. A. Vinogradov.

— *Problemele biochimiei*, de către acad. V. Engelhardt.

— *Problemele chimice ale agriculturii*, de către acad. A. Sokolov.

— *Principalele probleme ale construcţiei de aparate şi maşini pentru industria chimică*, de către V. Nikolaiev.

— *Principalele probleme ale teoriei legăturilor chimice*, de către Y. Sirkin, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., precum şi

— *Aspectele chimice ale folosirii energiei atomice*, de către acad. A. Alexandrov.

În cadrul congresului a fost organizat şi un simpozion care a durat trei zile şi la care au participat reprezentanţi ai tuturor ramurilor de ştiinţă şi tehnică din industria chimică, pentru a dezbate problemele legate de ridicarea nivelului învăţămîntului în ceea ce priveşte chimia şi tehnologia.

În timpul congresului au funcţionat 17 comisii de specialitate, în cadrul cărora au participat 1 500 de delegaţi, precum şi numeroşi invitaţi. Un mare număr de eminenţi chimişti din toată lumea au venit la acest congres pentru a audia cele 1 400 de lucrări ale chimiştilor sovietici şi circa 50 de lucrări prezentate de oamenii de ştiinţă străini.

Cu prilejul congresului, Editura Academiei de Ştiinţă a U.R.S.S. a publicat 18 rezumate ale referatelor celor mai interesante, precum şi cartea profesorului V. Kozlov intitulată : *Studiul istoriei societăţilor chimice naţionale din U.R.S.S.*

Prin modul în care a fost organizat, Congresul al VIII-lea Mendeleev de chimie a prilejuit un adevărat schimb de experienţă pentru toţi chimiştii sovietici, care şi-au luat angajamentul să depună mai departe eforturi şi mai susţinute, pentru a grăbi dezvoltarea chimiei şi a tehnicii, în vederea continuării dezvoltări înfloritoare a economiei naţionale şi a culturii în U.R.S.S.

UN NOU TIP DE NIVELMETRU, CONSTRUIT ÎN U.R.S.S.

Institutul de automatică din R.S.S. Ucraina a proiectat şi a construit un nou nivelmetru electronic fără contact.

Funcţionarea acestui aparat, care se caracterizează prin dimensiuni reduse, se bazează pe folosirea curenţilor de înaltă frecvenţă, alimentaţi de un generator în miniatură.

Cu ajutorul acestui aparat se poate controla nivelul diverselor materiale solide şi lichide (în pulbere, granulate şi în vrac) încărcate în recipienţi, fără a fi necesară scufundarea în ele a unui emiţător de impulsuri pentru semnalizare.

Nivelmetrul se instalează în exteriorul vasului, la care grosimea peretelui poate fi pînă la 20 mm.

Principalul avantaj al aparatului constă în posibilitatea realizării unui control automat asupra dozării acizilor, lichidelor agresive şi explozive în vase închise, la orice temperatură şi presiune.

ISTORICUL SCALEI TERMOMETRICE

Marea majoritate a celor care folosesc scala termică de 100 grade, adoptată ca o măsură internaţională şi care, de obicei, poartă denumirea de scala Celsius, sau centigradă, nu ştiu că autorul ei adevărat a fost cu totul altcineva.

La sfîrşitul anului 1741, Anders Celsius (1701—1744), astronom la observatorul din Upsala (Suedia), a confecţionat pentru nevoile observatorului un termometru propriu, prevăzîndu-l cu o scală de 100 grade, destul de originală : cota zero a scalei corespundea cu punctul de fierbere a apei, iar 100° cu punctul de topire a gheţei. Este cazul să relevăm că, în anul 1665, fizicianul olandez Christian Huygens (1629—1695), împreună cu fizicianul englez Robert Hook (1635—1703), au propus pentru prima oară utilizarea punctului de topire a gheţei şi a celui de fierbere a apei drept punctele de reper ale scalei termice. Această idee a folosit-o Celsius, împărţind intervalul în scala lui în 100 părţi egale. El a descris termometrul construit de el în articolul „Două puncte constante ale termometrului", publicat în lucrările Academiei de Ştiinţe din Stockholm (1742). Curînd după moartea lui Celsius, discipolul său Morten Stremer a înlocuit termometrul lui Celsius cu un altul, de acelaşi tip, însă cu o scală de 100 grade „răsturnată", adică aceea la care punctul de topire al gheţei corespundea cu zero, iar cel de fierbere al apei — la 100°. Fiind foarte practic, în cursul secolului al XVIII-lea termometrul lui Stremer a căpătat o largă răspîndire, sub denumirea de „termometrul suedez". În Suedia, în acea perioadă el se numea termometrul lui Stremer. Eminentul chimist suedez Johann Jacob Berzelius (1779—1848) a denumit în mod eronat scala lui M. Stremer în lucrarea sa „Manualul de chimie" drept scala lui Celsius. De atunci, scala de 100 grade poartă numele lui Celsius în toate ţările lumii.

CREŞTEREA EXTRACŢIEI DE MINEREU DE CUPRU ÎN R.P. BULGARIA

În ultimii ani, R.P. Bulgaria a devenit o importantă ţară producătoare de metale neferoase. Astfel, în anul 1957 au fost extrase 562 000 t minereu de cupru, iar pentru anul în curs se prevede extragerea a 1 000 000 t minereu de cupru.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

EXTRACȚIA URANIULUI HEXAVALENT ÎN SOLUȚIE DE ACID PERCLORIC A fost examinată extracția uraniului hexavalent în soluție de acid percloric, cu ajutorul acidului di-(2-etil-hexil)-fosforic $[(RO)_2PO_2H]$ dizolvat în *n*-hexan. La concentrații mici de uraniu reacția de extracție se poate exprima în modul următor :

$$UO_2^{2+} + 2\,(HX)_2 \rightleftharpoons UO_2X_4H_2 + 2H^+$$

în care X înseamnă anionul $(RO)_2PO_2^-$. La o concentrație mai mare se formează polimeri liniari, avînd catene fibrilare, cu un diametru de 200 Å, care pot fi văzute cu ajutorul microscopului electronic. Acești compuși polimeri au formula generală :

$$HX_2UO_2X_2UO_2 - X_2UO_2X_2H.$$

04—1—016

INSTALAȚIA PILOT PENTRU EXTRACȚIA PLUTONIULUI S-a construit pentru separarea plutoniului de uraniu, o instalație care lucrează după metoda de extracție. Ca materie primă servesc barele de uraniu provenite dintr-un reactor atomic. Barele au un conținut de aproximativ 150 g plutoniu pe tonă, pe lîngă mai multe elemente radioactive, emițătoare de raze β și γ. Barele se transportă de la reactor în tuburi de plumb, cu pereți groși de 100 mm. La prelucrare, barele de uraniu care sînt învelite în aluminiu, sau într-un aliaj de aluminiu-magneziu, se taie în bucăți de 300 mm, se tratează — în vederea dizolvării învelișului — timp de 4—12 ore cu o soluție concentrată de carbonat de sodiu, sau cu acid azotic diluat la rece. După aceea, uraniul se dizolvă în acid azotic, la cald. O cantitate de 100 kg uraniu se dizolvă în circa 10 ore. Degajarea gazelor nitroase este prevenită printr-un adaos controlat de oxigen. Gazele nobile radioactive, care se degajă concomitent, sînt colectate. Soluția obținută se extrage în contracurent, într-o baterie de extracție prevăzută cu agitatoare, cu ajutorul tributilfosfatului dizolvat în benzină. Uraniul și plutoniul (99,5%) intră în faza organică pe lîngă cantitățile mici de alte elemente radioactive. Stratul apos se extrage din nou și conține apoi numai produsele de fisiune.

Separarea plutoniului de uraniu se realizează prin spălarea fazei organice cu o soluție apoasă de hidrazină sau hidroxilamină. Plutoniul se reduce și intră în faza apoasă împreună cu 80% din elementele emițătoare de raze γ, prezente. Uraniul rămas în fază organică poate fi precipitat cu carbonat de sodiu solid, sub formă de carbonat de uranil, sau poate fi spălat cu apă și apoi precipitat sub formă de hidroxid, sau ca oxalat.

04—1—017

STABILIZAREA SOLULUI La construirea drumurilor, digurilor, clădirilor etc. se ivește necesitatea întăririi solului care are o structură fin granulată. Încercările au arătat că acidul fosforic, adăugat solului în proporție de 2—10%, are un efect foarte favorabil. Solul stabilizat are o rezistență bună la apă, însă această rezistență este mai mică dacă în timpul prizei a fost mărit conținutul în apă a solului. Prin adăugarea cantităților mici (0,2—0,5%) de octilamină, sau de acid benzen-fosforic, întărirea solului a fost accelerată și rezistența la apă a crescut, însă rezistența mecanică a fost mai mică. Un adaos de fluosilicat de sodiu a accelerat priza și a preîntîmpinat pierderea de rezistență la apă.

Se pare că acidul fosforic are posibilități largi de aplicare ca stabilizator pentru solurile avînd o granulație fină.

04—1—018

OBȚINEREA METALELOR ULTRAPURE A fost elaborată o nouă metodă de purificare a metalelor așa-zise reactive (tantal, zircon, niobiu etc.), prin topire în vid înaintat, cu ajutorul unui bombardament electronic, ca sursă de căldură. Bara de metal care urmează să fie purificat se introduce vertical, cu o viteză exact reglată, într-un cuptor cu vid. Bara este supusă bombardamentului electronilor emiși de catod și se topește. Din cauza vidului înaintat de 10^{-4} Torr, impuritățile care au o presiune parțială mai mare de 10^{-5} Torr la temperatura respectivă se volatilizează. Metalul pur topit picură într-un creuzet răcit cu apă.

Se pare că metoda nouă va fi rentabilă. Pentru purificarea niobiului este nevoie de 6—8 kWh/kg, iar în cazul tantalului 12—16 kWh/kg. Este de remarcat că metalele purifcate după această metodă au o ductilitate foarte mare. De exemplu, din niobiul ductil s-au putut obține, prin laminare la rece, folii avînd o grosime de 0,5 mm.

Molibdenul, nichelul și fierul pot fi, de asemenea, purificați prin topirea în vid înaintat. Este interesant că această metodă nu se pretează la purificarea titanului. Purificarea siliciului și a germaniului este, de asemenea, posibilă, însă este nevoie de un creuzet special construit în acest scop, din cauză că aceste elemente se dilată la răcire.

În condițiile procedeului, cromul, manganul și multe alte metale, avînd o presiune parțială de peste 10^{-3} at la vidul folosit, se evaporă.

O instalație pilot cu o putere de 120 kW este în funcție.

04—1—019

OBȚINEREA APEI GRELE DUPĂ METODA DE SCHIMB H_2S/H_2O Apa grea poate fi obținută după metoda de schimb H_2S/H_2O conform următorului principiu : Apă proaspătă și hidrogen sulfurat sînt introduși în contracurent consecutiv printr-o coloană de schimb la rece și apoi la cald. Hidrogenul sulfurat se recirculă și el schimbă, conform constantei de echilibru, în coloana rece, deuteriul cu apă, iar în coloana caldă, din cauza constantei de echilibru mai mici, preia deuteriul din apă. Apa părăsește coloana caldă mai săracă în deuteriu decît la intrare. Între coloanele rece și caldă, concentrația atît a hidrogenului sulfurat, cît și a apei în deuteriu este cea mai mare și astfel aici poate fi luată din circuit una dintre aceste substanțe, pentru a fi îmbogățită mai departe într-o a doua etapă.

În principiu, diferența de temperatură dintre cele două coloane trebuie să fie cît mai mare. În mod practic, temperatura coloanei reci nu trebuie să fie sub 30° C, deoarece în sezonul cald, temperatura apei de răcire este între 10 și 20° C. Pe de altă parte, însă, hidratul solid al hidrogenului sulfurat poate precipita din soluție la temperaturi de sub 29,5° C. Temperatura optimă din punctul de vedere economic al coloanei calde este 120° C.

Presiunea trebuie să fie cît mai mare pentru a putea lucra cu o proporţie cît mai mare de vapori de apă în gazul fierbinte, la un volum cît mai mic al coloanei. Presiunea este însă limitată din cauză că hidrogenul sulfurat se lichefiază la 29,5° C şi la 22,8 at. De aceea, presiunea de lucru variază între 18 şi 20 at.

Concentraţia iniţială a apei proaspete în oxid de deuteriu, D_2O, este de circa 0,015 molară. S-a dovedit că nu este rentabilă obţinerea apei cu mai mult de 15% D_2O după această metodă, din cauza pierderilor de gaz şi de lichid cauzate de ventile şi pompe. De aceea, concentrarea finală de la 15% la 99,8% se execută într-o instalaţie separată, fie electrolitic, fie prin distilare. Din punctul de vedere al preţului de cost, această concentrare finală costă mai puţin de 5% din totalul cheltuielilor de fabricaţie.

A fost cercetată posibilitatea înlocuirii hidrogenului sulfurat cu alţi compuşi, conţinînd grupe — SH în molecula lor, de exemplu metil, etil sau propil mercaptan, însă fără succes. Se pare însă că 1,2-etan-ditiolul (ditioetilenglicolul, $HS-CH_2-CH_2-SH$) va fi un compus ideal pentru acest scop. Acesta are un p.f. = 146° C, ceea ce înseamnă că presiunea de lucru a coloanei calde este determinată exclusiv de presiunea parţială a vaporilor de apă. Densitatea de 1,12 a 1,2-etan-ditiolului asigură o separare rapidă a fazelor. Totuşi, cu ocazia proiectării unei instalaţii semiindustriale, s-a putut constata că aceasta ar fi nerentabilă, din cauza cantităţilor foarte mari de ditiol şi a surplusului de energie necesare transportului şi manipulării acestor cantităţi.

Se pare că metoda H_2S/H_2O este în prezent procedeul cel mai rentabil, care lucrează fără catalizatori.

Autorul descrie proiectul unei instalaţii semiindustriale de 0,5 t/an apă grea.

04—1—020

Chimie Organică

NOUĂ METODĂ DE REDUCERE A GRUPEI CARBONIL Dihidrura de difenilstaniu este un compus care reduce grupa carbonilică a aldehidelor şi cetonelor α, β nesaturate, legătura dublă rămînînd intactă. Spre deosebire de hidrura de litiu-aluminiu, nu se formează nici un alcoolat la reducere şi astfel, nu este nevoie de hidroliză.

Dihidrura de difenilstaniu este stereoselectivă şi din această cauză, la reducerile efectuate cu aceasta, se formează unul dintre izomerii optici posibili, într-o proporţie mare. De exemplu, la reducerea 2-metil-ciclohexanonei se formează izomerul trans, cu randament de 78%, pe lîngă 7% izomer cis.

Reducerile au loc după schema:

$$(C_6H_5)_2SnH_2 + H_2C = CH.CO.CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2Sn + H_2C = CH.CHOH.CH_3$$

Produsele de reacţie pot fi uşor separate, deoarece difenilstaniul rezultat ca produs secundar este insolubil în eter etilic.

04—2—013

OBŢINEREA ACIDULUI ADIPIC PRIN OZONOLIZA CICLOHEXENULUI Acidul adipic a fost obţinut cu un randament de 85 % prin ozonoliza ciclohexenului în metanol, urmată de descompunerea oxidativă a produsului rezultat la ozonoliză, cu perhidrol în soluţie de acid formic. Randamentele au fost slabe dacă s-a întrebuinţat acid acetic în loc de acid formic. S-a încercat folosirea oxigenului cu urme de ozon la descompunerea oxidativă în loc de perhidrol, însă în acest caz, randamentul a scăzut la numai 73%.

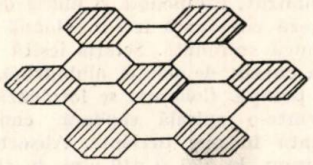
Ciclohexenul a avut o puritate de 99% şi a fost liber de peroxizi. Ozonoliza a fost executată la temperaturi între —70 şi —75°C pentru a putea evita pierderile de ciclohexen prin volatilizare. Descompunerea a avut loc în acid formic 90%, sub reflux, timp de o oră. 04—2—014

ALCHILAREA NAFTALINEI β-METILNAFTALINEI SI A TETRALINEI CU ACETILENĂ Naftalina poate fi alchilată cu ajutorul acetilenei, în prezenţa acidului fosforic sau a trifluorurii de bor, folosind drept catalizator oxid de mercur. Solvenţii cei mai adecvaţi sînt cloroformul şi tetraclorura de carbon. Reacţia nu are loc dacă se întrebuinţează ca solvent alcool. Condiţiile optime de alchilare sînt: 50—53°C, concentraţia catalizatorului 16%, proporţia între acetilenă şi compusul aromat 1 : 1.

La alchilarea naftalinei s-a obţinut etilendi-β-naftil $CH_3CH(CH_7)_2$, cu un randament de circa 40%. Din metil-naftalină şi tetralină au fost obţinute etilen-di-β-metilnaftalină şi etilen-di-tetralină, cu randamente de circa 33% fiecare.

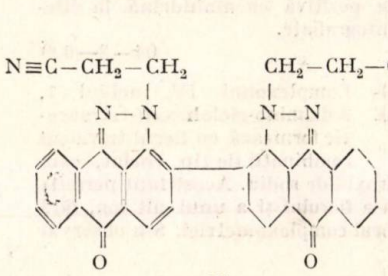
04—2—015

UN NOU SISTEM AROMATIC CONDENSAT A fost sintetizat un nou sistem aromatic condensat, care consta din 7 nuclee benzenice (nucleele haşurate) legate simplu între ele:

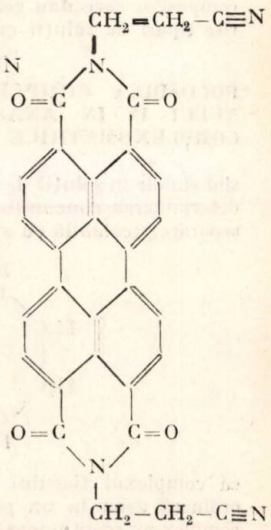


04—2—016

UN NOU TIP DE COLORANŢI DE CUVĂ A fost obţinut un nou tip de coloranţi de cuvă, prin adiţia nitrilului acrilic (folosit în mare exces) în soluţie de hidroxid de tetrametilamoniu, la dipirazol-antronă (I), sau la diimida acidului perilen-3,4,9,10-tetracarboxilic (II):



(I)



(II)

Ambii coloranţi pot fi vopsiţi într-o cuvă alcalină cu hidrosulfit. Colorantul I vopseşte dintr-o cuvă albastră, roşu, iar colorantul II, din cuvă albastră, gri.

Sinteza de mai sus poate fi aplicată şi la alţi compuşi similari.

04—2—017

Chimie Analitică

DETERMINAREA MICROANALITICĂ A DEUTERIULUI PRIN EFUZIOMETRIE Pentru uşurarea studierii reacţiilor de schimb între hidrogen şi deuteriu, s-a elaborat o metodă simplă şi rapidă de dozare a deuteriului în diferiţi compuşi chimici. Compuşii cu un conţinut de deuteriu trec, în stare volatilizată, peste un strat de

șpan de uraniu, încălzit la 500°C. Apa, amoniacul, și hidrogenul sulfurat, sau alți compuși hidrogenați sînt transformați cantitativ în hidrogen; azotul și oxigenul sînt, de asemenea, absorbiți cantitativ de uraniu.

Ieșirea curentului de hidrogen deuteriat, se face printr-un orificiu cu ajutorul unui micro-efuziometru, la presiune joasă. Conținutul în hidrogen, în %, este invers proporțional cu timpul de ieșire (efuziune) a gazului prin orificiu. Determinarea are loc pe baza unor mostre standard. Deuteriul poate fi determinat cu o exactitate de $\pm 1\%$. Pentru determinare ajunge o cantitate de cîteva sutimi de ml gaz.

04—3—008

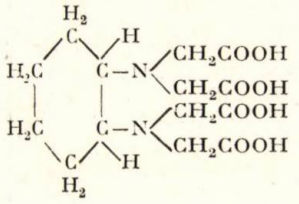
CROMATOGRAFIA AMINOACIZILOR A fost pus la punct un aparat de înregistrare automată, care poate fi folosit la determinarea cromatografică a aminoacizilor. Acest aparat înregistrează intensitatea coloratiei cu ninhidrină a soluției care iese din coloana umplută cu schimbători de ioni.

Soluția de analizat, tamponată și liberă de aer, se pompează cu o viteză constantă într-o coloană umplută cu o rășină polistirenică sulfonată. Soluția ieșită din coloană se întîlnește cu un curent de soluție ninhidrină, adusă cu ajutorul unei alte pompe. Coloratia se formează prin trecerea amestecului printr-o spirală capilară, confecționată din teflon, scufundată în apă fierbinte. Absorbția soluției se măsoară încontinuu, la 570 și 440 μ m, în timp ce aceasta curge printr-o celulă de sticlă cilindrică cu un diametru interior de 2 mm. Un hidrolizat de proteină sau de un peptid oarecare poate fi analizat în circa 24 ore. Amino-acizii individuali pot fi determinați cu o exactitate de $\pm 3\%$ la o cantitate de 0,1—0,3 micro-mol amino-acid, respectiv la 5—10 γ amino-acid.

Aparatul descris poate fi folosit în general la detectarea compușilor care dau reacție pozitivă cu ninhidrină, în diferite tipuri de soluții cromatografiate.

04—3—009

FOLOSIREA COMPLEXONULUI IV IN ANALIZE COMPLEXOMETRICE Complexonul IV, acidul 1, 2-diamino-ciclohexan-tetraacetic formează cu fierul trivalent combinații de tip chelat, care sînt stabile în soluții de hidroxid de sodiu. Acest fapt permite determinarea concomitentă a fierului și a unui alt ion, fără separare prealabilă cu ajutorul complexometriei. S-a observat



că complexul fierului nu se descompune la temperatura ordinară decît la un *p*H de peste 13. De asemenea, acest complex nu reacționează cu trietanol-amina între *p*H 10—12. Pe baza acestor observații, a fost elaborată o metodă de determinare complexometrică a fierului, calciului și magneziului în dolomită. Metoda a dat rezultate bune.

Acidul diamino-ciclohexan tetraacetic poate fi folosit cu succes și la determinarea manganului în mediu acid. Au fost elaborate metode de determinare concomitentă a manganului și a fierului bivalent, precum și determinarea concomitentă a fierului, manganului și magneziului. Drept indicator se întrebuințează albastru de metiltimol. 04—3—010

DETERMINAREA BORULUI ÎN ALIAJE DE URANIU-ALUMINIU În aliajele de uraniu-aluminiu, folosite drept combustibil în reactoare nucleare, borul poate fi determinat rapid spectrofotometric, cu ajutorul acidului carminic. Mostra de analizat se dizolvă în acid clorhidric, în prezența apei oxigenate și borul se complexează cu acid carminic. În această soluție, borul poate fi determinat fără separare, deoarece combinațiile complexe ale uraniului și ale aluminiului cu acidul carminic au numai o absorbție slabă la 585 μ m, la care se determină borul. La un conținut de circa 0,1% bor, se pot efectua determinări cu o exactitate de aproximativ 2%. La determinarea borului într-un aliaj de aluminiu cu un conținut de carbură de bor, sau în benzi de polietilenă impregnate cu bor, mostra trebuie să fie supusă în prealabil unei fuziuni alcaline cu carbonat de sodiu.

04—3—011

ÎNTREBUINȚAREA BROMCLORULUI ÎN ANALIZĂ VOLUMETRICA S-a observat că ionii de bromat și bromură, folosiți în cantități echivalente în mediu de acid clorhidric, se transformă cantitativ în bromclor, conform reacției:

$$BrO_3^- + 2\,Br^- + 6\,H^+ + 3\,Cl^- \longrightarrow 3\,BrCl + 3\,H_2O$$

Soluțiile de bromclor astfel obținute sînt foarte stabile și factorul lor rămîne neschimbat timp de cîteva luni de zile. Această stabilitate se explică prin formarea unei combinații complexe. Prezența complexului format a fost dovedită prin măsurarea redoxpotențialului și prin măsurări fotometrice în ultraviolet.

Au fost cercetate reacțiile care au loc între bromclor și unele combinații aromatice. Se formează în toate cazurile un compus aromatic bromurat și ioni de clor. Viteza de reacție a bromurării cu bromclor este mai mare ca la bromurări cu brom liber. Excesul de bromclor a fost retitriat pe cale iodometrică.

Soluția de bromclor a fost folosită la determinarea cantitativă a fenolului, a crezolilor, a nitrofenolilor, a acidului salicilic etc. S-a elaborat, de asemenea, o metodă simplă de determinare a acidului salicilic în prezența acidului acetilsalicilic. Hidrazina și derivatele hidrazinei pot fi determinate direct cu ajutorul bromclorului.

04—3—012

Macromolecule

NOUĂ METODĂ DE VULCANIZARE A BUTIL-CAUCIUCULUI La o nouă metodă de vulcanizare a butil-cauciucului se întrebuințează rășini fenolice în loc de sulf. Rezistența la oxidare și la temperatură înaltă a fost mult îmbunătățită prin acest procedeu. Pe baza încercărilor, comparative, s-a putu dovedi că produsul vulcanizat după o nouă metodă este de patru ori mai durabil decît butil-cauciucul obișnuit.

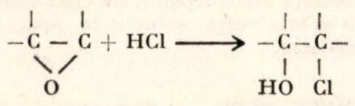
04—4—005

POLIPROPILENA IZOTACTICA Polipropilena izotactică este un termoplast avînd o greutate specifică foarte redusă (0,90 — 0,91) și proprietăți dielectrice excelente, chiar și la frecvențe înalte. Stabilitatea ei la temperatură este foarte bună. Proprietățile avantajoase a polipropilenei izotactice se explică prin structura ei foarte regulată și prin orientarea cristalină a unei părți însemnate a macromoleculelor. Polipropilena izotactică se obține prin polimerizarea propilenei cu ajutorul catalizatorilor stereo-specifici. Ea este o substanță fără miros și fără culoare, stabilă pînă la 150°C, cu intervalul de topire de 163—171°C. Are o duritate de 85—95 Rockwell. Din cauza rezistenței la temperatură mai ridicată, polipropilena izotactică este adecvată pentru confecționarea tuburilor pentru apă fierbinte. S-au obținut din acest material folii și fibre. Foliile sînt transparente, impermeabile pentru multe gaze și vapori și au proprietăți dielectrice foarte bune. Proprietățile mecanice sînt superioare proprietăților poliizopropilenei obișnuite. Rezistența la acizi, alcali și săruri este bună chiar și la temperaturi ridicate.

Cu toate că posibilitățile de folosire ale polipropilenei izotactice sînt similare cu cele ale polietilenei și ale polistirenului, polipropilena izotactică are totuși anumite avantaje, în special în domeniul fibrelor, din cauza flexibilității mai mari. Ea poate fi amestecată cu lînă, bumbac sau cu alte fibre sintetice. Polipropilena izotactică poate fi prelucrată fără plastifianți, prin injectare sau prin extrudere. 04—4—006

FOLOSIREA COMPUŞILOR EPOXILAŢI CA PLASTIFIANŢI ŞI CA STABILIZATORI Producţia industrială a compuşilor epoxilaţi pentru plastifianţi şi stabilizatori a fost începută abia în anul 1950. De atunci, aceşti compuşi au dobîndit o importanţă industrială foarte mare.

Folosirea acestor compuşi se datoreşte mai ales faptului că ei stabilizează, prin prezenţa grupei epoxilice în molecula lor, clorura de polivinil sau alţi compuşi macromoleculari cu un conţinut mare în clor, care au tendinţa de dehidroclorare sub influenţa căldurii sau a luminii. Mecanismul exact al reacţiei de stabilizare nu este cunoscut, însă se crede că acidul clorhidric reacţionează direct cu grupa epoxilică, formîndu-se o clorhidrină:



Compuşii epoxilaţi pot fi folosiţi, de asemenea, la stabilizarea insecticidelor clorurate. Ca plastifianţi, ei sînt folosiţi în afară de policlorura de vinil, şi la acetat de polivinil, etilceluloză, neopren şi alte cauciucuri sintetice, cum şi la răşini epoxilice.

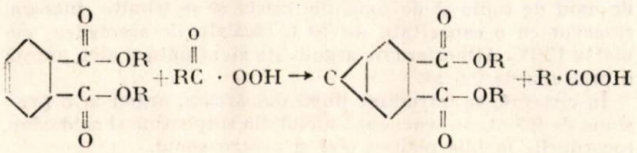
Cu toate că se cunosc foarte multe feluri de compuşi epoxilici, numai două tipuri principale sînt produse pe scară industrială, şi anume: esterii acizilor graşi epoxilaţi şi eterii glicolici. Ca esteri epoxilaţi se întrebuinţează mai ales trigliceridele epoxilate şi alchil-epoxi-stereaţii.

Esterii epoxilici ai acizilor graşi pot fi obţinuţi prin oxidarea unui ester nesaturat cu un peracid alifatic, respectiv cu perhidrol în prezenţa unui acid alifatic inferior. Metoda cea mai uzuală este folosirea acidului peracetic, format din perhidrol şi acid acetic concentrat. Se folosesc şi esteri epoxilici care derivă din acizi aromatici sau aliciclici.

Esterii glicidici se obţin prin condensarea epiclorhidrinei cu un polifenol, ca de exemplu bisfenol A. Reacţia are loc în prezenţa unui exces de epiclorhidrină în vederea obţinerii unui produs lichid, avînd o greutate moleculară mică. Aceste produse sînt identice de fapt cu răşinile epoxilice lichide folosite la turnarea obiectelor.

Au fost executate încercări de stabilizare a peliculelor de protecţie de oţel, dintr-un cauciuc clorurat, cu trei compuşi epoxilici, şi anume: cu un produs de condensare din bisfenol A şi epiclorhidrină, cu un eter glicidic al glicerinei şi cu un eter polialilglicidic. S-a putut observa un efect sinergetic remarcabil, dacă s-a adăugat la amestec, pe lîngă compusul epoxilic, săpunuri de cadmiu sau de stronţiu.

A fost elaborat un nou tip de stabilizator epoxilic, esterii alchilici ai acidului epoxi-hexahidro-ftalic, obţinuţi din esterii acidului tetrahidro-ftalic, printr-un peraacid alifatic:

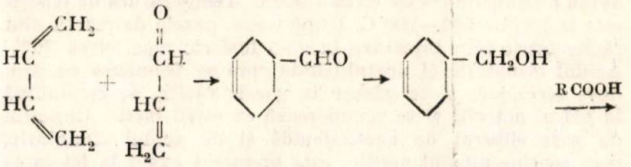


Au fost preparaţi esterul *n*-butilic şi *n*-hexilic, izooctilic şi *n*-decilic. S-a constatat că aceşti compuşi sînt plastifianţi şi stabilizatori de foarte bună calitate pentru clorura de polivinil. Ca plastifianţi, ei sînt comparabili cu ftalatul de dioctil.

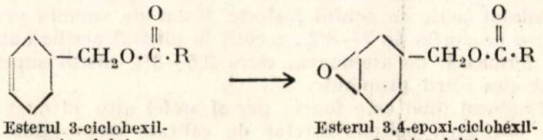
Pentru a putea studia influenţa grupelor funcţionale şi poziţia lor sterică în moleculă, au fost preparaţi şi încercaţi 9 esteri epoxilici. Rezultatele obţinute au fost evaluate în funcţie de numărul, poziţia relativă şi configuraţia sterică a grupelor epoxilice. S-a constatat că grupele epoxilice situate în interiorul unei catene lungi au un efect de plastifiere şi stabilizare mai bun decît cele prezente ca grupe terminale în catene scurte. Prezenţa radicalilor uşor polimerizabili (esteri vinilici sau acrilici) micşorează rezistenţa la lumină şi la căldură a peliculei. Izomerul trans este în general mai puţin eficace ca plastifiant decît izomerul cis, în special la temperaturi joase. Plastifiantul mai polar este mai uşor extras din compoziţie, pe cînd benzina şi uleiul mineral au o afinitate mai pronunţată pentru plastifianţi apolari.

Au fost preparaţi, de asemenea, tetraesteri epoxilizaţi ai acizilor graşi din ulei tall, care sînt foarte adecvaţi ca plastifianţi pentru lacuri de nitroceluloză. Esterii epoxilaţi ai propilen-glicolului şi ai butilen-glicolului au proprietăţi similare cu 2-etil-hexil-ftalatul, dar sînt mai puţin volatili. Esterii corespunzători ai acidului oleic au fost superiori esterilor acizilor graşi din ulei tall.

O nouă clasă de plastifianţi şi stabilizatori o reprezintă esterii 3,4-epoxi-ciclohexil-metanolului. Epoxi-ciclohexil-metanolul se obţin în modul următor:



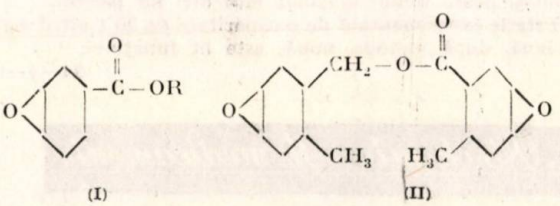
Butadienă — acroleină — 3-ciclohexen-aldehidă — 3-ciclohexil-metanol



Esterul 3-ciclohexil-metanolului — Esterul 3,4-epoxi-ciclohexil-3-metanolului

În cazul cînd se întrebuinţează aldehida crotonică în loc de acroleină, se obţin esterii 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexil-metanolului. Compuşii metilaţi se obţin, de asemenea, în cazul cînd butadiena este înlocuită cu un amestec din izopren şi piperilen.

Au fost obţinuţi, de asemenea, esterii acidului 3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilic (I) şi esterii 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexil-metanolului cu acidul 3,4-epoxi-6-metilciclohexil-carboxilic (II):



(I) (II)

Aceşti derivaţi au fost foarte adecvaţi ca plastifianţi şi stabilizatori pentru compoziţiile de clorură de polivinil, în special din punctul de vedere al rezistenţei la lumină şi la temperaturi joase.

04—4—007

OBŢINEREA NITRILULUI ACRILIC DIN ACETALDEHIDĂ Nitrilul acidului acrilic este o materie primă foarte importantă pentru fabricarea cauciucului sintetic şi a fibrelor sintetice.

În prezent, se folosesc două metode, şi anume:

— din acetilenă şi acid cianhidric, conform reacţiei:

$$C_2H_2 + HCN \rightarrow CH_2 = CH - CN$$

— din oxidul de etilenă, prin intermediul etilencianhidrinei:

$$C_2H_2 + CH_2 - CH_2 \rightarrow HO.CH_2.CH_2.CN$$

$$HO.CH_2.CH_2.CN \rightarrow CH_2 = CH - CN + H_2O$$

Noua metodă foloseşte drept materie primă acetaldehida, prin intermediul nitrilului acidului lactic:

$$CH_3CHO + HCN \rightarrow CH_3CH(OH) - CN + 16{,}9 \text{ kcal.}$$

Reacţia tehnică are loc la un *p*H = 7 — 7,5 şi se lucrează în mod continuu, utilizînd acid cianhidric gazos, respectiv gaze tehnice care conţin acid cianhidric, aşa cum se obţin aceste amestecuri, de exemplu, la metoda Andrussov.

Obţinerea nitrilului acrilic din cianhidrina acidului lactic:

$$CH_3CH(OH).CH \rightarrow CH_2 = CH_2.CN + H_2O$$

are loc în prezenţa acidului fosforic la 600°C. În mod practic un amestec din nitrilul acidului lactic şi acid fosforic 80—85% (în proporţie de 2 : 1) este pulverizat dintr-o duză într-o cameră de reacţie, unde intră gaze arse, libere de oxigen, avînd o temperatură de circa 1 500°C. Temperatura de reacţie este în jurul a 600—700°C. După ieşire, gazele de reacţie sînt răcite brusc prin injectare în acid fosforic rece, circa 30%. Acidul cianhidric şi acetaldehida care se formează ca produse secundare şi se găsesc în gazele răcite, se recombină la *p*H-ul potrivit şi se recuperează ca nitril lactic. Curentul de gaze eliberat de acetaldehidă şi de acidul cianhidric, care conţine nitrilul acrilic, este prelucrat exact la fel ca la metoda veche. Se obţine un randament total de 90—92% nitril acrilic, socotit la acetaldehidă şi acid cianhidric consumat. Ca produs secundar se formează, prin saponificarea nitrilului lactic cu acidul fosforic, fosfat de amoniu primar, într-o proporţie de 7—8%, socotit la nitrilul acrilic obţinut. Se formează, de asemenea, circa 2,5—3% nitrili superiori, mai ales nitril propionic.

Produsul final este foarte pur şi astfel este adecvat pentru obţinerea polimerizatelor de calitate ireproşabilă.

Noua metodă prezintă următoarele avantaje:

— randamentele sînt superioare cu 20—15%;

— costul materiilor prime este cu circa 10% mai mic;

— nitrilul acrilic obţinut este extrem de pur;

— locul de fabricaţie nu trebuie să fie neapărat lîngă o fabrică de acetilenă, deoarece materiile prime, ca de exemplu, acetaldehida, sau nitrilul acidului lactic sînt uşor transportabile.

Din punctul de vedere al protecţiei muncii, este avantajos faptul că nu este nevoie de a stoca cantităţi mari de acid cianhidric, deoarece nitrilul acidului lactic este complet stabil şi poate fi înmagazinat fără nici un pericol.

O staţie experimentală de o capacitate de 30 t nitril acrilic pe lună, după metoda nouă, este în funcţiune.

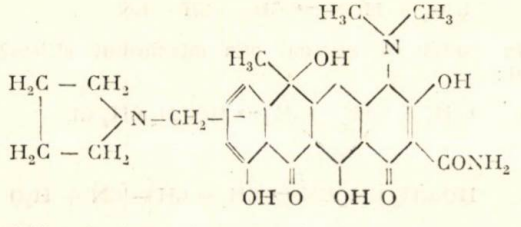
04—4—008

Biochimie şi medicamente

OBŢINEREA STREPTOMICINEI După o metodă nouă, plămada obţinută la fermentare nu se mai filtrează. Streptomicina se obţine prin adsorbţie cu schimbători de ioni, avînd o granulaţie anumită. Operaţia are loc sub agitare.

04—5—015

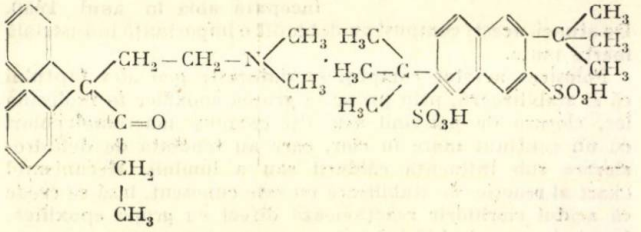
COMPUS ANTIBIOTIC SEMISINTETIC A fost preparat un nou compus antibiotic din tetraciclină, care este — din punct de vedere al compoziţiei chimice — o pirolidin-metil-tetraciclină:



Noul compus este denumit Riverina şi are o solubilitate de 1 250 mg/ml apă.

04—5—016

UN NOU MEDICAMENT CONTRA TUSEI Compusul molecular al 1-dimetilamino-3,3-difenil-hexanonei cu acidul 2,6-diterţiar-butilnaftalin-disulfonic:

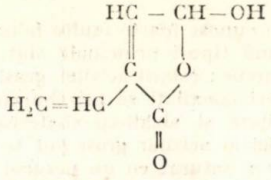


este un medicament eficace contra tusei.

Această substanţă este incoloră, fin cristalizată, se dizolvă uşor în alcooli şi este puţin solubilă în apă. Ea este mai eficace decît codeina.

04—5—017

UN NOU COMPUS ANTIBIOTIC A fost găsit, în filtratul unei culturi de streptomicete neidentificate, un nou compus antibiotic, care este — din punctul de vedere al compoziţiei chimice, 3-carboxi-2,4-pentadienal-lactol:



04—5—018

Probleme diverse

TRANSPORTUL SODIULUI METALIC ÎN VAGOANE CISTERNĂ Vagoanele cisternă se umplu cu sodiu metalic topit într-o atmosferă de argon. Cisterna este înzestrată cu şase serpentine metalice care se încălzesc la descărcarea ei, cu ajutorul unui circuit de ulei. Uleiul din circuit are o temperatură de 132°C şi intră în cisternă într-o cantitate de 650 l/min, fiind transportat cu ajutorul unor pompe centrifugale. Circuitul este menţinut timp de 8—12 ore pentru încălzirea sodiului (p.t. = 94,5°C) la 120°C. Apoi cisterna este pusă sub presiune cu argon şi sodiul topit se transportă, cu ajutorul presiunii în conducta de evacuare şi de acolo, prin pompe electromagnetice şi conducte preîncălzite, în trei filtre nuce cu elemente cilindrice de oţel anticorosiv. Aici, sodiul metalic este eliberat de oxid de sodiu şi de oxid de calciu şi se trimite într-un rezervor cu o capacitate de 70 t, încălzit, de asemenea, cu ulei la 120°C. Atmosfera de argon este menţinută şi aici, avînd o presiune de 0,6 at.

În cisternă, se introduce după descărcare, argon la o presiune de 0,7 at, se evacuează uleiul din serpentine şi se desfac racordurile mobile pentru ulei şi pentru sodiu.

Conductele de sodiu din fabrică sînt confecţionate din oţel inoxidabil, sînt izolate şi încălzite electric prin inducţie. Ca organe de închidere servesc ventile cu bile, încălzite, de asemenea electric, prin rezistenţe.

Fluxul de ulei, care serveşte la încălzirea cisternei, este riguros controlat în privinţa temperaturii şi a debitului. Cantitatea de sodiu transportat se măsoară şi se reglează cu ajutorul rotametrelor electromagnetice.

Întreaga instalaţie de descărcare şi de transport este prevăzută cu un sistem de alarmă, care supraveghează bunul mers şi siguranţa uzinei.

Cu ajutorul acestui sistem simplu şi sigur de transport şi de manipulare, sodiul metalic se livrează în cantităţi importante la diferite industrii, ca de exemplu: pentru fabricarea titanului şi zirconiului metalic, a tetraetilului de plumb, a superoxidului de sodiu, a cianurii de sodiu, a alcoolilor graşi şi a hidrurii de sodiu.

04—7—005

DIN ACTIVITATEA SECȚIEI DE CHIMIE-METALURGIE DIN CADRUL FILIALEI REGIONALE ASIT—BAIA MARE

În ziua de 13 februarie a.c. au avut loc la Clubul Muncitoresc „Flacăra" din Baia Mare lucrările conferinței secției de Chimie-Metalurgie din cadrul Filialei Regionale ASIT-Baia Mare.

Au participat la conferință delegații cercurilor de specialitate ale întreprinderilor din regiune, precum și invitați din localitate. De asemenea, au participat la lucrările conferinței ing. C. Buciu din partea Filialei Regionale ASIT-Baia Mare și ing. A. Isopescu din partea Consiliului Central ASIT.

Darea de seamă despre activitatea secției de Chimie-Metalurgie a fost prezentată de președintele secției, ing. B. Koncz, care a arătat evenimentele mai importante din viața secției, în perioada scursă de la cel de-al II-lea Congres ASIT, din 1957. S-au subliniat rezultatele frumoase obținute de membrii cercurilor ASIT din întreprinderi în munca lor de realizare a planurilor de producție, evidențiind membrii cercului ASIT al Uzinelor Chimico-Metalurgice „Gh. Gheorghiu-Dej", care în anul 1957 au obținut de două ori, consecutiv, titlul de întreprindere fruntașă pe ramură, precum și titlul de evidențiată a Consiliului Central Sindical. Între altele s-a arătat că membrii cercurilor ASIT au participat la numeroase schimburi de experiență atît în țară, cît și în străinătate, în urma cărora și-au îmbunătățit simțitor munca lor tehnică. Astfel, un grup numeros de ingineri, tehnicieni și maiștri, membri ASIT, de la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej", a participat la un schimb de experiență în R.P. Ungară și, cu această ocazie, au vizitat, printre altele, și Uzinele Metalurgice din Csepel, unde au putut vedea în funcțiune un cuptor rotativ basculant, pentru rafinarea cuprului, utilaj care va intra în funcțiune în curînd și la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej".

Un prețios aport în ridicarea nivelului profesional al membrilor ASIT din cercurile secției de Chimie-Metalurgie au adus sesiunile de referate tehnico-științifice, care au avut loc în cursul anului 1958, la mai multe întreprinderi, ca Uzinele : „Gh. Gheorghiu-Dej", „1 Septembrie" etc. În cadrul acestor sesiuni s-au prezentat interesante referate, ca de exemplu : „Valorificarea zgurilor metalurgice", „Modificarea procesului tehnologic de fabricare a tiosulfatului de sodiu" și altele, care au tratat la un nivel tehnic ridicat probleme legate de producția din întreprinderile respective.

În continuare, ing. B. Koncz a arătat, tot ca o parte pozitivă a activității membrilor ASIT din cadrul secției Chimie-Metalurgie, îmbunătățirea muncii Cabinetelor Tehnice, precum și creșterea mișcării de inovații.

Este demn de amintit că, în cursul anului 1958, economiile realizate în urma aplicării inovațiilor s-au ridicat la suma de 1 471 679 lei la uzina „1 Mai", la 1 706 203 lei la uzinele Gh. Gheorghiu-Dej, sume care au contribuit în mare măsură la reducerea prețului de cost al produselor fabricate în aceste unități.

Au existat și lipsuri în activitatea cercurilor ASIT din cadrul secției Chimie-Metalurgie, în special în privința legăturilor și a colaborării cercurilor din regiune cu Filiala din Baia Mare. S-au trimis, numai sporadic, rapoarte de activitate din partea cercurilor din regiune, astfel încît nu s-a putut urmări nici activitatea acestor cercuri, nici nu s-a putut acorda adeseori sprijinul de care ar fi avut nevoie ; o altă deficiență generală a cercurilor ASIT din cadrul secției Chimie-Metalurgie a fost neachitarea cotizațiilor anuale ASIT, proporția membrilor care s-au achitat de această obligație a fost de 30% la sfîrșitul anului 1958.

În discuțiile ce au urmat după prezentarea raportului, membrii secției Chimie-Metalurgie au venit cu numeroase propuneri în scopul îmbunătățirii pe viitor a muncii secției. Astfel :

Dr. E. Koncz a arătat că pe viitor inginerii și tehnicienii din întreprinderi trebuie să se ocupe mai intens și cu probleme economice, în special cu problema prețului de cost. De asemenea, a propus să se alcătuiască în cadrul cercurilor ASIT colective de ingineri și tehnicieni, care să studieze anumite probleme arzătoare ale întreprinderilor, ca de exemplu probleme de coroziune, de mecanizare, automatizare etc.

În scopul îmbunătățirii activității tehnico-științifice din cercurile secției de Chimie-Metalurgie, ing. I. Costea a propus ca pe viitor conferințele să aibă loc după un plan de muncă întocmit judicios, iar referenții să fie înștiințați în timp util despre subiectul ce vor trebui să prelucreze, pentru a putea aprofunda problema în suficientă măsură. De asemenea, a propus să se formeze colective speciale pentru studierea problemei bolilor profesionale, în special a saturnismului.

Pentru antrenarea în munca ASIT a inginerilor și tehnicienilor din industriile locale din regiune, cu specific similar, care pînă în prezent n-au activat în cadrul secției Chimie-Metalurgie, ing. V. Gherman a propus ca secția Chimie-Metalurgie din cadrul Filialei ASIT-Baia Mare să ia legătura cu aceste întreprinderi și să atragă în munca ASIT cadrele tehnice de aici ; aceste întreprinderi ar putea primi asistență tehnică din partea membrilor ASIT din celelalte cercuri, ajutor de care adeseori au nevoie pentru rezolvarea unor probleme tehnice.

Aducînd salutul Consiliului Central ASIT, ing. A. Isopescu și-a exprimat satisfacția asupra activității secției de Chimie-Metalurgie, membrii secției obținînd frumoase rezultate în munca lor în producție. A arătat că sarcina fiecărui membru ASIT trebuie să fie și pe viitor ridicarea necontenită a nivelului profesional — tehnic, în care scop a propus organizarea unor cursuri „suprauniversitare" în cadrul cercurilor ASIT din întreprinderi. A subliniat importanța deosebită a cunoașterii limbilor străine, mijloc prin care inginerii și tehnicienii pot să studieze literatura tehnică mondială de specialitate în original și în care scop a propus organizarea unor cursuri de limbi străine în cadrul cercurilor. În continuare a atras atenția asupra faptului că activitatea inovatoare a inginerilor și tehnicienilor trebuie canalizată asupra rezolvării unor probleme de protecția muncii, în scopul îmbunătățirii continue a condițiilor de muncă din întreprinderi. De asemenea, a invitat pe cei prezenți să trimită articole la revistele de specialitate, activitatea tehnică din întreprinderi putînd fi oglindită astfel și în literatura tehnică de specialitate.

În continuare după desărcinarea vechiului comitet, cei prezenți la conferință au trecut la alegerea noului Comitet al Secției de Chimie-Metalurgie. După propunerile făcute, delegații au ales în noul comitet de secție pe următorii tovarăși : ing. V. Duțu, ing. V. Filip, ing. A. Kardos, ing. B. Koncz ing. C. Rosprim, ing. Fl. Radu și ing. T. Trandafirescu.

Ca încheiere, ing. B. Koncz a mulțumit, în numele Comitetului de secție nou ales, celor prezenți pentru încrederea acordată și și-a luat angajamentul ca, împreună cu noul comitet, să ducă o muncă susținută pentru realizarea sarcinilor pe linie ASIT.

Conferința și-a terminat lucrările aprobînd planul de muncă al Secției Chimie-Metalurgie pentru perioadele viitoare, întocmit în baza raportului expus și completat prin propunerile făcute de cei prezenți, în cadrul discuțiilor.

Ştiri din ţara noastră

Anul 1959 marchează un salt important în dinamica de dezvoltare a industriei chimice din ţara noastră, datorită atît numărului mare de noi secţii, ateliere de fabricaţie şi uzini ce vor intra în

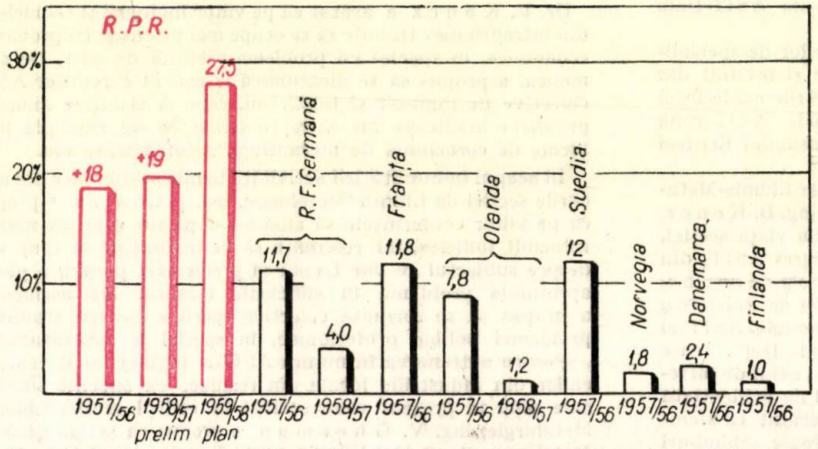


Fig. 1. Indicele de creştere al industriei chimice din R.P.R. în comparaţie cu cel din ţările capitaliste.

funcţiune în cursul acestui an, cît şi volumului mare de investiţii pentru noi unităţi care vor intra în producţie în anii ce urmează.

Pe şantierul marelui combinat chimic Borzeşti, care se construieşte cu ajutorul U.R.S.S. atît prin documentaţia tehnică cît şi prin livrări de utilaje şi instalaţii integrale, volumul lucrărilor de construcţie şi montaj din anul acesta este de aproape două ori mai mare decît în 1958. Pînă la sfîrşitul anului va fi terminat în întregime montajul instalaţiilor la 12 obiective ale şantierului, printre care amintim fabricile de D.D.T., oxigen şi hexacloran, secţia de preparare a saramurilor, atelierul anticorosiv şi altele.

În cadrul combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice, în acest an se va începe şi se va termina montajul instalaţiilor la o mare parte din secţiile combinatului.

Utilajele care vor sosi în cursul anului pe şantier, atît de la diferite întreprinderi din ţară, cît mai ales din Uniunea Sovietică, reprezintă 12—14 000 t. În colonia de serviciu se vor termina clădiri de locuit cu o suprafaţă totală de 5 500 m², ceea ce reprezintă cu 1 500 m² suprafaţă locuibilă mai mult decît în anul 1958.

Pe şantierul fabricii de relon, lucrările sînt în curs de finisare, această instalaţie urmînd să fie pusă în funcţiune în cursul acestui an. De asemenea, se va termina montajul şi va intra în probe tehnologice instalaţia experimentală de rolan, care va produce anual 300 t fibre poliacrilnitrilice. Tot în cursul acestui an va începe organizarea şantierului uzinei de rolan, care va avea o capacitate de producţie de 5 000 t/an fibre poliacrilnitrilice.

Marele combinat de îngrăşăminte azotoase de la Roznov, care se construieşte pe baza documentaţiei şi a instalaţiilor primite din U.R.S.S., se află în plină construcţie. În anul acesta, va fi atacată construcţia a 17 obiective, faţă de 14 obiective mai importante care au fost atacate în 1958. Dintre obiectivele mai importante a căror construcţie se află în plină desfăşurare, menţionăm hala compresoarelor, instalaţia de prelucrare a amoniacului, cea de granulare a topiturii de azotat de amoniu, precum şi depozitul principal de azotat de amoniu a cărui clădire se va extinde pe o suprafaţă de 6 000 m². Suprafaţa totală a marelui combinat de îngrăşăminte azotoase Roznov totalizează 30 000 m².

*

În cursul lunii ianuarie a intrat în funcţiune, la fabrica de îngrăşăminte chimice „Petre Poni" din Valea Călugărească, o instalaţie de superfosfat granulat, cu întreaga capacitate. De asemenea, la aceeaşi fabrică, a intrat în funcţiune o instalaţie pentru producerea fluosilicatului de sodiu, care valorifică acidul fluosilicic şi tetrafluorura de siliciu ce se degajă în fabricarea superfosfatului prin atacarea apatitei cu acid sulfuric.

*

La 15 martie a.c. a intrat în funcţiune fabrica de acid sulfuric şi superfosfat, care a fost construită cu ajutorul Uniunii Sovietice.

Această uzină dispune pentru început de o capacitate anuală de producţie de 150 000 t superfosfat cu posibilitatea sporirii ei, în aproximativ un an, cu investiţii reduse, la 250 000 t. Prin punerea în funcţiune a acestei uzine s-au creat la condiţiile necesare îndeplinirii sarcinilor de plan, ce revin industriei noastre chimice, de a produce pentru agricultură de 2,3 ori mai multe îngrăşăminte fosfatice decît în anul trecut.

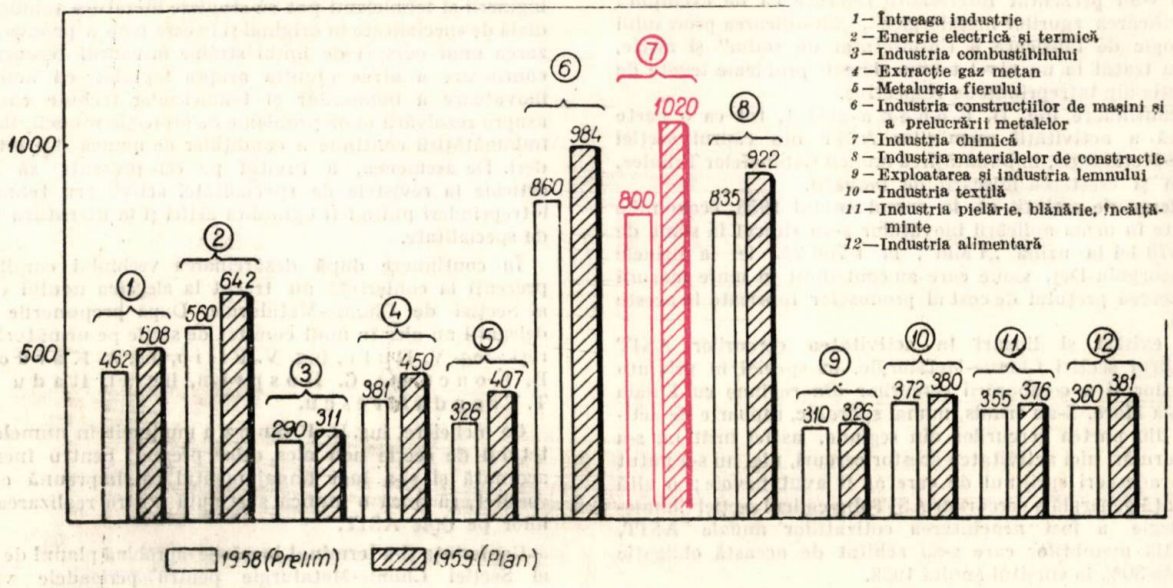
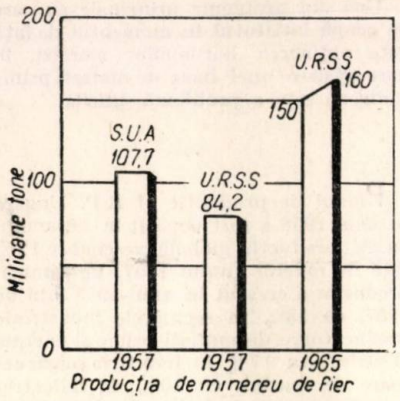
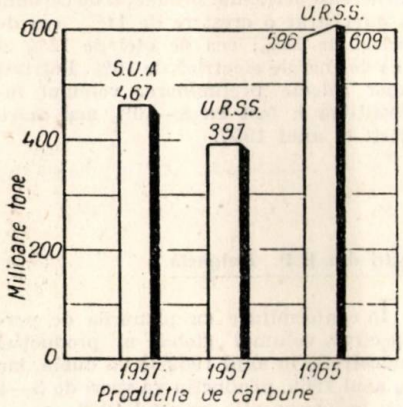


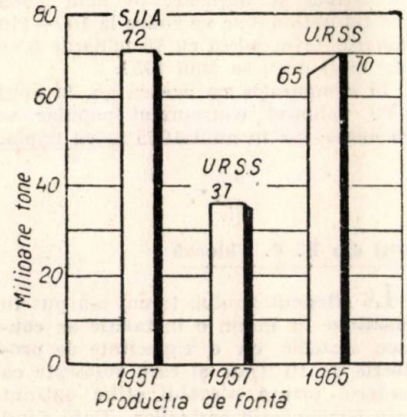
Fig. 2. Dezvoltarea principalelor ramuri industriale în R.P.R. (anul 1948 = 100).



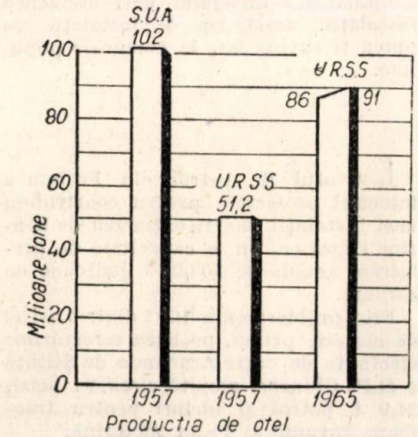
Producţia de minereu de fier



Producţia de cărbune



Producţia de fontă



Producţia de otel

Pentru a asigura o dezvoltare continuă şi într-un ritm accelerat a industriei chimice şi, în deosebi, a celei de mase plastice, fibre sintetice, îngrăşăminte minerale, precum şi pentru alte produse de sinteză, industria sovietică constructoare de maşini trece la producţia de utilaje chimice moderne, dotate cu echipamente de automatizare, care permit obţinerea unor randamente sporite în procesele de fabricaţie.

Întrucît la majoritatea sintezelor necesare obtinerii noilor compuşi organici materiile prime de bază sînt gazele naturale şi gazele de rafinărie, pentru separarea acestora în indivizi chimici corespunzători necesităţilor tehnologice ulterioare, capacităţile compresoarelor din instalaţiile de separare se vor mări la 25 000 m³/h. Prin aceasta, se vor economisi 15—20% din cantităţile de materiale necesare construcţiei noilor instalaţii, reducîndu-se totodată şi cheltuielile de exploatare.

Pentru polimerizarea continuă a etilenei, se vor construi instalaţii ce vor funcţiona la 1 500 at, fapt ce implică o înaltă tehnicitate din partea constructorilor de utilaje. În ceea ce priveşte problema vehiculării acizilor, problemă deosebit de importantă pentru întreaga industrie chimică, s-au realizat noi tipuri de pompe antiacide, care funcţionează cu o turaţie dublă faţă de cele folosite pînă acum, avînd un randament superior cu 15—20%.

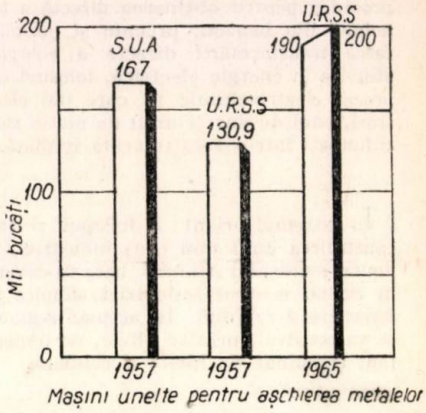
Pentru industria azotului şi pentru industria petroliferă, s-a construit un mare număr de compresoare puternice a căror debit atinge 16 000 m³/h, la o presiune de 320 at.

Pentru polietilenă, se fabrică compresoare de etilenă cu un debit de 100—300 m³/h, la o presiune de 1 500 at, precum şi turbocompresoare cu un debit de 4 500 m³/min, acţionate de motoare de 7 000 kW.

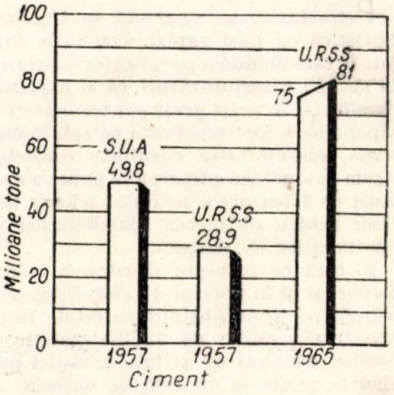
Pentru industria de mase plastice se construiesc utilaje moderne automatizate, cu o mare productivitate, în special pentru prelucrarea lor.

*

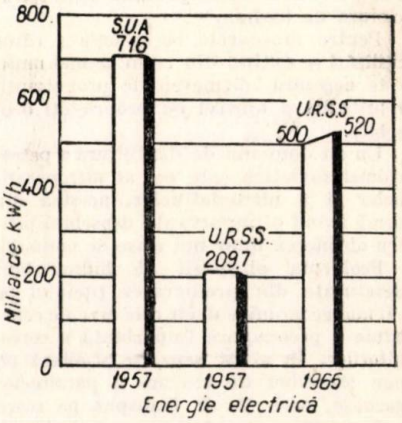
La Institutul de chimie fizică „L. I. Kaprov" s-au amenajat instalaţii moderne pentru studierea proprietăţilor chimice şi ale reacţiilor chimice sub acţiunea radiaţiilor, folosindu-se, în deosebi, în acest scop, cobaltul radioactiv. Cu prilejul cercetărilor efectuate pînă acum s-a constatat de pildă, că polietilena iradiată rezistă la temperaturi de 150—180° C faţă de cea neiradiată a cărei limită de temperatură este de 80 — 100° C. De asemenea, folosind izotopi radioactivi, s-a realizat polimerizarea etilenei la 100—150 at în loc de 1 500 at, cît era necesar pînă acum. În acelaşi institut, s-a studiat sporirea rezistenţei la uzură a cauciucului, sub acţiunea radiaţiilor, obţinerea oxizilor de azot din aer în vederea obţinerii directe a acidului azotic fără să mai fie necesar amoniacul; un



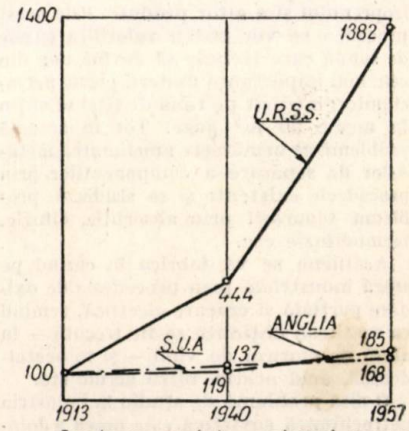
Maşini unelte pentru aşchierea metalelor



Ciment



Energie electrică



Creşterea venitului naţional pe cap de locuitor (1913 = 100)

procedeu pentru obținerea directă a fenolului din benzen, precum și posibilitatea transformării directe a energiei atomice în energie electrică, folosind un proces electro-chimic în care doi electrozi, unul de aur și unul de platin sînt cufundați într-o soluție acidă iradiată.

*

În extremul orient a început recent construirea unui nou oraș industrial, și anume a orașului Amursk, care va deveni în curînd centrul industriei chimice și forestiere a regiunii. În această regiune se va construi, printre altele, un important combinat de hîrtie și celuloză.

*

Petrochimia se dezvoltă în Uniunea Sovietică cu pași rapizi. Oxidarea dirijată în fază lichidă a parafinelor inferioare în alcoolii corespunzători, ca și oxidarea parafinelor în acizi grași pentru industria săpunului, a fost rezolvată pe cale industrială, obținîndu-se rezultate concrete. Acum se studiază punerea la punct a metodei de fabricare a acidului sebacic necesar pentru obținerea plastifianților și lubrifianților de sinteză.

În ceea ce privește clorurarea hidrocarburilor și în special a celor din gazele petrolifere, s-au obținut rezultate interesante din punct de vedere teoretic și practic, oamenii de știință sovietici punînd la punct o metodă de obținere a fibrei sintetice enant pornind de la tetraclorura de carbon.

Pentru motoarele cu reacție a căror utilizări se extind din ce în ce mai mult, este necesară obținerea de propulsanți, lubrifianți și aditivi cu proprietăți deosebite.

Un alt domeniu de dezvoltare a petrochimiei sovietice este cel al nitroparafinelor și a nitroolefinelor, acestea din urmă avînd o importanță deosebită pentru obținerea unor noi clase de polimeri.

Problema obținerii de hidrocarburi nesaturate din prelucrarea țițeiului pe căi mai economice decît cele actuale constituie o preocupare importantă a cercetătorilor. În acest sens, se studiază un nou procedeu de cracare a parafinelor gazoase, care va fi transpus pe scară industrială pentru fabricarea butadienei, izoprenului și a altor produse. Prin acest procedeu se vor putea valorifica gazele de sondă care trebuie să devină una din cele mai importante materii prime petrochimice, întrucît pe tona de țiței se obțin în medie 50 m^3 gaze. Tot în această problemă se urmărește ameliorarea metodelor de separare a componenților prin procedeele existente și se studiază problema separării prin absorbție, difuzie, termodifuzie etc.

Acetilena se va fabrica în curînd pe scară industrială prin procedeele de oxidare parțială și cracare electrică, urmînd ca acetilena obținută să fie trecută — în afară de clorura de vinil — și în acetaldehidă, acid acetic, nitril acrilic etc.

O altă problemă de studiu în industria petrochimică sovietică este aceea a folosirii radiațiilor nucleare în prelucrarea țițeiului și în sinteza petrochimică, radiațiile nucleare dovedind o mare influență asupra polimerizării olefinelor precum și asupra proprietăților fizico-chimice și mecanice ale polimerilor obținuți. Astfel, din cercetările efectuate pînă acum, la cracarea alcanilor în prezența radiațiilor nucleare, se formează produse cu proprietăți deosebite de cele obținute prin cracare termică. Faptul că, cu ajutorul radiațiilor nucleare se obțin radicali liberi, stabili, la temperatură scăzută, permite cunoașterea mai profundă a proceselor care au loc precum și obținerea de noi tipuri de carburanți și de produse petrochimice.

Calculele arată că prin dezvoltarea industriei de materiale sintetice în U.R.S.S. se va realiza în viitorii șapte ani o economie de peste 44 miliarde ruble în ceea ce privește investițiile capitale și de peste 51 miliarde ruble în exploatare. Totodată se va realiza o economie de peste 300 000 t metale neferoase, din care 213 000 t plumb și peste o jumătate de milion tone de metale feroase.

*

La uzina de cauciuc sintetic din Efremov a fost instalată de curînd o mașină electronică rapidă „Mass 300". Această mașină constituie abia începutul automatizării complete a uzinei de cauciuc sintetic. Cu ajutorul ei se controlează funcționarea a șase mari cuptoare, ea măsurînd în cîteva secunde temperatura și presiunea în 300 de puncte de control, și restabilind în minimum de timp regimul tehnologic normal în caz de dereglare a acestuia. Alte aparate de precizie controlează și reglează funcționarea altor secții de fabricație, în scurt timp urmînd ca întreaga uzină să fie complet automatizată.

* * *

Știri din R. P. Ungară

În domeniul cercetărilor în problema medicamentului, activitatea Institutului de Cercetări Farmaceutice înființat în 1950, a permis industriei maghiare de medicamente să lanseze numeroase produse noi ca: antibiotice, sulfamide, tuberculostatice, vitamine, hormoni, precum și medicamente pentru sistemul nervos. De asemenea, în institut s-au pus la punct procedee pentru valorificarea principiilor active din plante și, în special, a alcaloizilor din capetele de mac, a ergotinei și a digitalinei.

Întreaga activitate a institutului se poate ilustra prin faptul că astăzi 40% din întreaga producție farmaceutică maghiară se realizează pe baza proceselor tehnologice elaborate de către institut.

Unul dintre noile produse realizate de institut este Degranolul, un nou citostatic, descoperit de academicianul L. Varga directorul Institutului și experimentat în numeroase clinici din țară și străinătate.

Una din probleme principale cu care se ocupă institutul în momentul de față este obținerea hormonilor steroizi, în care găsirea unei baze de materii prime indigene este o problemă dificilă.

*

Planul de producție al R.P. Ungare pe anul 1958 a fost depășit în ansamblu cu 4%, producția globală crescînd cu 12% față de nivelul anului 1957. Pe ramuri, producția a crescut în anul 1958 față de 1957, cu 18% în sectoarele industriale producătoare de materii prime și energie electrică, cu 17% în industria constructoare de mașini, cu 10% în industria ușoară și cu 4% în industria alimentară. În aceeași perioadă, producția de cărbuni a înregistrat o creștere de 14%, cea de petrol de 23%, cea de oțel de 18% și cea de energie electrică de 19%. Potrivit unor calcule preliminare, volumul investițiilor a fost cu 8—10% mai mare decît în anul 1957.

* * *

Știri din R.P. Bulgaria

În conformitate cu planurile de perspectivă, volumul global al producției industriale în anul 1962 se va dubla, iar în anul 1965, producția va spori de 3—4 ori, în comparație cu anul 1957.

Pe baza avîntului rapid al producției industriale și agricole, în anul 1965 venitul național se va ridica la 100—110 miliarde leva, adică cu 75 miliarde leva mai mult decît în anul 1957.

În comparație cu același an, în anul 1962 volumul consumului popular se va dubla, iar în anul 1965 se va tripla.

* * *

Știri din R. P. Chineză

La sfîrșitul anului trecut s-a pus în funcțiune la Pekin o instalație de cauciuc sintetic cu o capacitate de producție de 10 t/an și care folosește ca materie primă alcoolul etilic obținut prin fermentația cartofilor. Dată fiind simplicitatea utilajului unei asemenea instalații, acest tip de instalație va putea fi extins larg în comunele populare.

*

Institutul de petrol din Fushun a întocmit proiectele pentru construirea unei instalații pentru obținerea de benzine sintetice, cu o capacitate de prelucrare anuală de 10 000 t gudroane de cărbuni.

Prin prelucrarea a 100 t dintr-o astfel de materie primă, pe baza cercetărilor efectuate de către Academia de Științe a R.P. Chineze, rezultă circa 7 t acizi, 34,9 t petrol și uleiuri pentru tractoare, precum și 11,2 t motorină.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

75. FLUORURA DE SODIU NaF

a) Prin neutralizarea acidului fluorhidric cu carbonat de sodiu; datorită existenţei acidului fluosilicic ca impuritate în acidul fluorhidric brut, în momentul introducerii carbonatului de sodiu, se precipită în primul rînd cristalele de fluosilicat de sodiu, care datorită peliculei de siliciu ce se depune pe suprafaţa lor, descompunerea lor în fluorură de sodiu şi silice se desfăşoară foarte lent. Pentru evitarea acestui fenomen, se menţine mediul alcalin în tot timpul reacţiei, introducînd peste carbonatul de sodiu, acidul fluorhidric. Fluorura de sodiu formată, datorită solubilităţii sale reduse, se depune sub forma unui precipitat cristalin.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de fluorură de sodiu sînt următoarele:

Carbonat de sodiu	1 300 kg;
Acid fluorhidric (HF)	500 kg.

b) prin calcinarea fluorinei cu carbonat de sodiu şi silice amorfă, aceasta avînd rolul de a trece oxidul de calciu din reacţie în silicat de calciu insolubil, evitîndu-se pe de o parte posibilitatea de reversibilitate a reacţiei şi ajutînd la extragerea fluorurii de sodiu din masa de reacţie. După calcinarea în cuptor rotativ, la temperaturi de sub 825°C, masa de reacţie răcită la 50—55°C se supune unei extracţii cu apă la care, pentru un raport de 10 : 1 lichid : solid, randamentul de extracţie al fluorului atinge 75% din totalul de fluor conţinut.

Dintre cele două procedee enunţate, ultimul necesită ca materie primă o fluorină de calitate inferioară, care conţine 70—75% fluorură de calciu şi care nu poate fi folosită la metoda cu acizi. De asemenea, acest procedeu nu necesită utilaje plumbuite, întrucît nu are loc degajare de acid fluorhidric. Singurul dezavantaj al acestei metode constă în faptul că, dacă se urmăreşte obţinerea unui produs finit în stare solidă, evaporarea soluţiei de fluorură de sodiu (a cărei solubilitate maximă este de 4%) devine foarte costisitoare, aşa încît acest procedeu se întrebuinţează numai în cazul cînd fluorura de sodiu nu este utilizată ca atare ci trecută mai departe în criolit.

Pe de altă parte, prima metodă apare obligatorie atunci cînd acidul fluorhidric rezultă ca deşeu ce trebuie neutralizat, aşa cum este cazul la fabricarea superfosfatului din apatite. În general, se poate spune că sursa de materii prime pentru fluoruri este apatita, de unde acidul fluorhidric trebuie evacuat şi neutralizat, urmînd ca dacă cerinţele de fluoruri depăşesc capacitatea de producţie a fabricilor de superfosfat, acestea să fie acoperite prin folosirea directă a fluorinei.

76. CRIOLITUL $3\,NaF \cdot AlF_3$

a) Prin dizolvarea hidroxidului de aluminiu într-o soluţie de acid fluorhidric de concentraţie variind între 10 şi 12%, cu formare de acid fluoraluminic care se neutralizează apoi cu carbonat de sodiu, din care criolitul format se separă ca precipitat. Prima reacţie are loc într-un vas plumbuit, în care acidul fluorhidric se încălzeşte cu abur direct la 50—70°C, înainte de introducerea hidroxidului de aluminiu. Această încălzire se face pentru a uşura şi grăbi dizolvarea hidroxidului de aluminiu. În timpul dizolvării, temperatura masei de reacţie scade la 20—30°C. După ce operaţia este terminată, se introduce în masă carbonatul de sodiu astfel încît aciditatea finală a soluţiei să fie de 2,1—2,2 g/l, condiţie în care se împiedică precipitarea impurităţilor de fier, odată cu precipitarea criolitului, evitîndu-se totodată şi descompunerea fluosilicatului de sodiu cu formarea gelului de silice. Criolitul separat prin decantare este spălat cu apă caldă într-un filtru cu vid. Apoi se supune uscării într-un uscător de oţel, ce funcţionează cu gaze de ardere a căror temperatură nu trebuie să depăşească 450°C, deoarece, peste această temperatură, criolitul este descompus cu ajutorul vaporilor de apă ce se degajă în timpul uscării, cu pierderi de acid fluorhidric.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de criolit sînt următoarele:

Acid fluorhidric (HF)	690—710 kg;
Hidroxid de aluminiu (Al_2O_3)	290—300 kg;
Carbonat de sodiu	800—900 kg.

b) Din soluţia de fluorură de sodiu obţinută prin calcinarea fluorinei cu carbonat de sodiu şi silice prin amestecarea cu o soluţie de aluminat de sodiu urmată de carbonatare.

Utilizări: Principalul şi poate unicul consumator de criolit este industria aluminiului, care se află în continuă dezvoltare pe plan mondial, fapt ce duce la o creştere proporţională corespunzătoare a producţiei de criolit. În ceea ce priveşte alegerea procedeului celui mai economic, aceasta depinde de bazele de materii prime de care se dispune. Astfel, lipsa unei fluorine de bună calitate, care să ducă la un acid fluorhidric ieftin, determină utilizarea celei de a doua metode în care se evită practic şi manipularea acidului fluorhidric, în timp ce existenţa unei industrii de superfosfat, care să folosească ca materie primă apatita va duce la obţinerea unui acid fluorhidric disponibil, care trebuie neutralizat şi care determină alegerea primului procedeu de obţinere a criolitei, aşa încît în funcţie de condiţiile locale, se alege unul dintre cele două procedee menţionate.

77. FLUOSILICATUL DE SODIU $Na_2\,SiF_6$

Se obţine prin valorificarea tetrafluorurii de siliciu şi a acidului fluosilicic ce se degajă sub formă de ceaţă la atacul apatitei cu acid sulfuric. Cantitatea de fluor ce se degajă la fabricarea superfosfatului variază în funcţie de conţinutul de fluor existent în fosfaţi, de conţinutul în oxizi de metale din fosfaţii cu care fluorul se combină sub formă de fluoruri ce rămîn în superfosfat, de temperatura acidului sulfuric şi a masei de superfosfat, deoarece o dată cu creşterea acesteia, creşte şi cantitatea de acid fluosilicic ce se degajă şi, în sfîrşit, de concentraţia acidului sulfuric folosit în fabricarea superfosfatului, o mărire a concentraţiei acestuia ducînd la o intensificare a degajării

fluorului. De asemenea, cantitatea de fluor degajată variază și în funcție de cantitatea de acid sulfuric folosită, de intensitatea amestecării și de mărimea vidului din sistem.

Absorbția gazelor ce se degajă atît din vasele de amestecare ale fosfaților naturali cu acid sulfuric, cît și din camerele de maturare ale superfosfatului, se face în cazane sau în turnuri construite din cărămizi sau beton antiacid, în contracurent cu apă. Volumul sistemului de absorbție este determinat de capacitatea de producție a uzinei de superfosfat, precum și de conținutul în fluor al fosfaților naturali folosiți ca materie primă și se ia în medie 1,5 m^3 pentru o tonă de superfosfat-oră. Randamentul de absorbție a acidului fluosilicic atinge 92—98%. Gazele care ies din instalația de absorbție, și care sînt de obicei eliminate din instalație în atmosferă, conțin 0,5—1,0 g fluor pe m^3. Acestea sînt aspirate de un ventilator montat la capătul sistemului și al cărui debit este de circa 250 m^3/h pe tona de superfosfat. Acidul fluosilicic obținut sub formă de soluție, împreună cu nămolul de acid silicic rezultat prin hidroliza tetrafluorurii de siliciu, este trecut la precipitare cu fluosilicat de sodiu, cu ajutorul unei soluții saturate de clorură de sodiu, la temperaturi variind între 15 și 20°C. Pentru obținerea unui fluosilicat de sodiu sub forma unor cristale cît mai mici, trebuie introdusă soluția de acid fluosilicic peste cea de clorură de sodiu, care se folosește în exces de 60—70% ; acest exces este necesar pentru a asigura o precipitare cît mai completă a fluosilicatului obținut. Cristalele de fluosilicat se separă prin decantare și apoi prin centrifugare, urmînd apoi o spălare cu apă pe centrifugă, pentru eliminarea clorurii de sodiu și a acidului clorhidric reținut din apele mume și care imprimă produsului o tendință de aglomerare datorită higroscopicității. După centrifugare, de unde fluosilicatul de sodiu rezultă cu o umiditate de circa 8%, acesta se usucă la temperaturi de maximum 300°C, pînă la o umiditate de sub 1%. Produsul astfel uscat este supus unei măcinări fine. *Randamentul* în fluosilicat de sodiu variază în funcție de factorii indicați inițial și este, în medie, de circa 8 kg/t de superfosfat.

Utilizări : Fluosilicatul de sodiu se întrebuințează în principal la confecționarea cimenturilor și betoanelor antiacide, precum și pentru combaterea dăunătorilor agricoli. Instalațiile pentru fabricarea fluosilicatului de sodiu sînt totdeauna secții anexe ale fabricilor de superfosfat și au capacitate de producție ce variază în funcție de capacitatea acestora.

78. FOSFAȚII DE SODIU — NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, $Na_2H_2P_2O_7$, $(NaPO_3)_6$

Se obțin prin recristalizarea acidului fosforic cu alcalii. Întrucît acidul fosforic este tribazic, se obțin trei săruri diferite, primele două (fosfații mono și disodic) prin recristalizarea cu ajutorul unei soluții de carbonat de sodiu, fosfatul trisodic obținîndu-se prin neutralizarea fosfatului disodic cu ajutorul hidroxidului de sodiu. Ceilalți doi fosfați de sodiu — pirofosfatul acid și hexametafosfatul — se obțin prin încălzirea fosfatului monosodic.

Pentru obținerea fosfatului disodic, care constituie materia primă pentru cel trisodic, neutralizarea acidului fosforic se face în vase prevăzute cu încălzire și agitare, în care, peste soluția de carbonat de sodiu, se introduce acid fosforic de 60—65%, în mod treptat, astfel ca să se poată degaja continuu bioxidul de carbon rezultat. Se folosește de obicei un mic exces de carbonat de sodiu și, după recristalizarea soluției se încălzește cu ajutorul aburului, pînă la eliminarea completă a bioxidului de carbon. Apoi se filtrează fierbinte (85—100°C) pentru eliminarea unor fosfați de aluminiu și fier, precum și a silicei, iar filtratul obținut se împarte în două porțiuni. O porțiune din soluția de fosfat disodic, conținînd de obicei circa 14,5% P_2O_5 și 13% Na_2O, este folosită la fabricarea fosfatului trisodic, cealaltă porțiune fiind răcită pentru a cristaliza fosfatul disodic cu 12 molecule de apă. Întrucît acest produs are pe de o parte un conținut de 60% apă, iar pe de altă parte este și efluorescent, pierzînd prin expunere la aer cinci molecule de apă, cristalele de fosfat trisodic se usucă pînă la forma dihidrat, care conține numai 20% apă, sau pînă la forma anhidră. Soluția fierbinte de fosfat disodic, rezultată de la filtrare și destinată fabricării fosfatului trisodic, este trecută într-un vas de neutralizare unde se amestecă cu o soluție de hidroxid de sodiu de 50%, la temperaturi de circa 90°C. După neutralizare, soluția se filtrează fierbinte și se trece în cristalizoare pentru separarea fosfatului trisodic care cristalizează cu 12 molecule de apă. După cristalizare, acesta se separă prin filtrare, iar soluțiile mume colectate de la mai multe operații sînt supuse unei concentrări în vid pentru a separa sulfatul și carbonatul de sodiu conținut, după care aceste soluții de fosfat trisodic sînt refolosite în circuit. Fosfatul trisodic cristalizat cu 12 molecule de apă este uscat sub 70°C în uscătoare rotative și lăsat ca atare, sau uscat la temperaturi de peste 100°C cînd trece în monohidrat.

Randamentul în fosfat trisodic, raportat la cantitatea de acid fosforic inițial folosită, este de 90—95%.

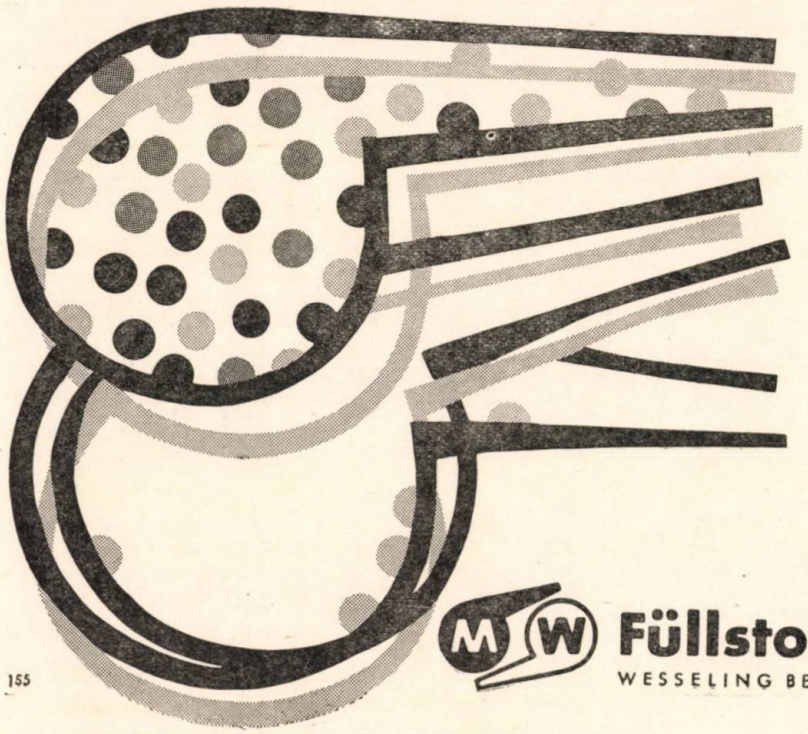
Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de fosfat trisodic ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) sînt următoarele :

Acid fosforic (45% P_2O_5)	400 kg ;
Carbonat de sodiu (58% Na_2O)	273 kg ;
Hidroxid de sodiu (76% Na_2O)	109 kg.

Fosfatul monosodic, care constituie punctul de plecare pentru hexametafosfat, se obține prin adăugarea unei cantități corespunzătoare de acid fosforic unei soluții concentrate de fosfat disodic. După acidulare, soluția se evaporă pentru a forma cristale de fosfat monosodic monohidrat. Sarea anhidră se obține prin deshidratarea monohidratului la temperatura normală. Prin încălzirea mai departe a fosfatului monosodic la temperaturi variind între 225 și 250°C timp de 6—12 ore, se formează pirofosfatul acid de sodiu, care este nehigroscopic. Prin încălzirea fosfatului monosodic la temperaturi de 350—400°C, se formează metafosfat insolubil, iar dacă încălzirea este urcată la 760°C, urmată apoi de o răcire bruscă, se formează hexametafosfatul de sodiu.

Utilizări : Fosfatul trisodic este cel mai important compus dintre numeroșii fosfați de sodiu ce se produc astăzi (mono, di, tri, meta și tetrasodiu pirofosfat). Cele mai multe utilizări ale acestuia gravitează în jurul proprietății de a forma compuși complecși alcalini în soluție. Din acest punct de vedere, în eliminarea durității apelor din cazane, în care fosfatul trisodic continuă să fie utilizat, el începe să cedeze totuși locul ocupat în trecut, hexametafosfatului, care deși este mai scump, este totuși mult mai activ. Fosfatul monosodic este folosit ca atare în prepararea prafurilor pentru copt.

Pe ansamblu, circa 50% din producția de fosfați de sodiu este folosită în fabricarea detergenților, circa 20% în epurarea apelor, 10% în industria alimentară și farmaceutică și restul de 20% în alte diferite scopuri. Producția de fosfați de sodiu se află într-o continuă creștere pe plan mondial, instalațiile pentru obținerea acestora fiind de fapt anexe ale instalațiilor pentru fabricarea acidului fosforic, care condiționează și capacitățile de producție ale secțiilor de neutralizare.



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT A87
DUROSIL CALSIL TEG

MW Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

155

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

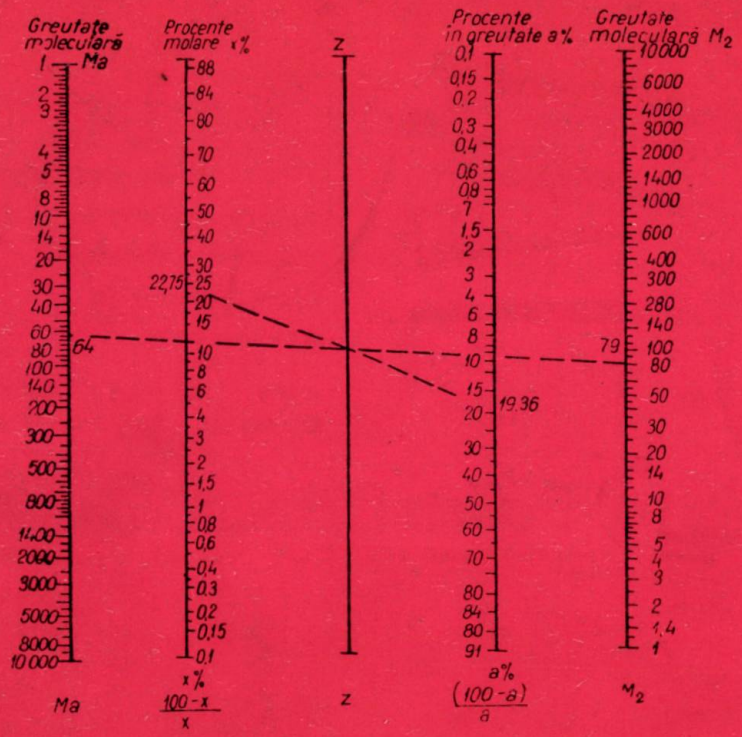
★

„REVISTA DE CHIMIE" organ a Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. – Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. – Revista este editată de „ASIT". – Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070 124 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Nomogramă

pentru transformarea procentelor de greutate în procente molare

Dacă în mod general a, b, c sînt procentele de greutate ale substanţelor A, B şi C, cu greutăţile moleculare Ma, Mb şi Mc şi procentele molare corespunzătoare x, y şi z, obţinem cu:



$$M = \frac{100}{\frac{a}{Ma} + \frac{b}{Mb} + \frac{c}{Mc}}$$

„greutatea moleculară medie" a unei expresii matematice pentru uşurarea operaţiilor de calcul, următoarele relaţii:

$$x = \frac{\frac{a}{Ma}}{\frac{100}{M}} \cdot 100 = a\frac{M}{Ma}$$

$$y = \frac{\frac{b}{Mb}}{\frac{100}{M}} \cdot 100 = b\frac{M}{Mb}$$

$$z = \frac{\frac{c}{Mc}}{\frac{100}{M}} \cdot 100 = c\frac{M}{Mc}$$

În cazul a numai două substanţe A şi B cu greutăţi moleculare Ma şi Mb, cu a procente de greutate a substanţei A şi X, procentele molare corespunzătoare:

$$M = \frac{100}{\frac{a}{Ma} + \frac{100-a}{Mb}} \quad \text{şi} \quad x = a\frac{M}{Ma} = \frac{\frac{a}{Ma}}{\frac{a}{Ma} + \frac{100-a}{Mb}} \cdot 100$$

din care urmează $\frac{Ma}{Mb} = \frac{\frac{100-x}{x}}{\frac{100-a}{a}}$, prin transformare:

această ecuaţie cu mărimile Ma, Mb, $\frac{100-x}{x}$ şi $\frac{100-a}{a}$ reprezintă baza pentru construirea nomogramei.

Cifrarea pe scările $\frac{100-x}{x}$ şi $\frac{100-a}{a}$ se face direct în valorile a şi x.

Folosirea nomogramei:

Prin unirea cu o dreaptă a valorilor Ma şi Mb pe scările greutăţilor moleculare, găsim pe scara de referinţe Z punctul de intersecţie.

Unind acest punct printr-o altă dreaptă cu oarecare valoare pe scara a obţinem în punctul de intersecţie scara x valoarea pentru procentele molare respective.

Exemplu:

Pentru reactivul Karl Fischer avem o soluţie de SO_2 în piridină cu 192 g SO_2 lichid şi 790 g piridină. Greutatea moleculară a bioxidului de sulf este $Ma = 64$ şi greutatea moleculară a piridinei $Mb = 79$. Dreapta de unire a acestor două valori pe scările A şi B ne dă punctul de intersecţie pe scara de referinţe Z.

Pe scara pentru valorile a căutăm $a = \frac{192}{192 + 790} \cdot 100 = 19{,}36\ \%$ pe care îl unim printr-o altă rază cu punctul de intersecţie găsit pe scara z. Punctul de intersecţie a acestei drepte prelungite pe scara x ne dă valoarea căutată în procente molare $x = 22{,}75\%$.

C. 325 Intreprinderea Poligrafică Nr. 3 — Bucureşti

Lei 5

E 1H46

R REFERATIVNI

REVISTA DE CHIMIE

CONSFĂTUIREA ASIT CU TEMA:

REALIZĂRI ÎN CERCETAREA,
FABRICAREA
ŞI
UTILIZAREA
ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE
ÎN R.P.R.

Institut de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
ОБМЕН - CMEHA
VYMĚNA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

ORAŞUL STALIN
Ianuarie 1959

5

MAI 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

SUMAR

*****, 1 Mai, expresie a solidarităţii internaţionale a oamenilor muncii**

*****, Lucrările celui de-al VIII-lea Congres Mendeleev**

*****, Realizările planului de stat al R.P.R. pe anul 1958 în industria noastră chimică**

Consfătuirea „Realizări în cercetarea, fabricarea şi utilizarea îngrăşămintelor chimice în R.P.R"

A. Constantinescu, **Realizări în producţia îngrăşămintelor chimice în R.P.R.** . . 252

M. Stancu, **Realizări în folosirea îngrăşămintelor chimice** 256

D. Davidescu, **Realizările agrochimiei sovietice** 257

R. Drimuş, **Cîteva aspecte privind chimizarea agriculturii** 261

Gh. Pavlovschii şi C. Hera, **Contribuţii la studiul condiţiilor de fixare a azotului amoniacal în sol, în vederea controlului incorporării** 261

E. Ionescu, **Rezultatele cercetărilor privind noi tipuri de îngrăşăminte** 263

I. Tablan, V. Murănescu ş.a., **Contribuţii la studiul eficienţei cîtorva tipuri de îngrăşăminte minerale** 264

D. Davidescu şi D. Teaci, **Rezultatele obţinute în 1957 şi 1958 prin aplicarea îngrăşămintelor minerale** 268

***, **Comunicare din partea unei unităţi agricole socialiste asupra rezultatelor obţinute prin aplicarea îngrăşămintelor** 272

C. Zahariade şi I. Badea, **Din rezultatele obţinute în combaterea chimică a burueienilor** 273

A. Hulea, **Influenţa îngrăşămintelor minerale asupra menţinerii sănătăţii culturilor agricole.** 274

C. Pîntea, E. Teleman, A. Untu şi A. Leonte, **Influenţa nitrocalcarului în comparaţie cu var-mraniţă şi superfosfatul administrate asociat, asupra recoltei de porumb pe un sol podzolit** 276

D. Teaci, **Cercetarea sistematică a solurilor din R.P.R., în vederea folosirii raţionale a îngrăşămintelor** 280

Gh. Miron şi Al. Luca, **Rezultatele a trei ani de experienţă privind accesibilitatea pentru plante a unor fosfaţi greu solubili** 281

P. L. Mureşanu, **Aspecte din acţiunea stimulatorilor de creştere asupra unor procese biochimice din sol** 282

Realizări în fabricarea îngrăşămintelor chimice

Comunică întreprinderile producătoare :

Combinatul chimic „I. V. Stalin" 284

Combinatul chimic nr. 1 285

Combinatul chimic „Karl Marx" 286

Uzinele chimice „Petru Poni" 288

Uzinele chimice de superfosfat şi acid sulfuric. 290

V. Urseanu, **Circulaţia îngrăşămintelor de la producător la consumator** 292

T. Dragoş, **Mecanizarea administrării îngrăşămintelor chimice** 293

Cronică 296

Documentare 298

Note economice şi industriale mondiale 304

Indici tehnico-economici 307

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

* * *: 1 Мая, выражение международной солидарности трудящихся

* * *: Работы VIII конгресса им. Менделеева

* * *: Выполнение госплана РНР за 1958 год в химической промышленности

Совещание на тему: Достижения в области исследования, производства и применения химических удобрений в РНР 249

А. Константинеску, Достижения в производстве химических удобрений в РНР . . 252

М. Станку, Достижения в области использования химических удобрений 256

Д. Давидеску, Достижения советской агрохимии 257

Р. Дримуш, Некоторые аспекты химизации сельского хозяйства 261

Г. Павловский и К. Гера, К проблеме изучения фиксирования аммиакального азота в почве 261

Е. Ионеску, Результаты исследований в области новых видов удобрений 263

И. Таблан, В. Муранеску и др., К вопросу исследования эффективности некоторых видов минерального удобрения 264

Д. Давидеску и Д. Тяч, Результаты, достигнутые за период 1957-58 гг. применением химических удобрений 268

* * * Сообщение одной социалистической сельскохозяйственной единицы о результатах, достигнутых применением удобрений. . . . 272

К. Захариаде и И. Бадя. Результаты борьбы химическими способами против сорных трав 273

А. Хуля, Значение применения химических удобрений для предупреждения заболеваний сельскохозяйственных культур 274

К. Пынтя, Е. Телеман, А. Унту и А. Леонте, Результаты применения нитроизвести на оподзоленной почве 276

Д. Тяч, Систематическое изучение почв в РНР, в целях рационального использования удобрений 280

Г. Мирон и А. Лука, Результаты трехлетнего опыта в области усвоения растениями трудно растворимых фосфатов 281

П. Л. Мурешану, Аспекты эффекта стимуляторов роста на ряд почвенных химических процессов 282

* * * Достижения в производстве химических удобрений — Сообщения производственных предприятий 284

В. Урсяну, Цикл удобрений от производителя к потребителю 292

Т. Драгош, Механизация применения химических удобрений 293

ХРОНИКА 296

ДОКУМЕНТАЦИЯ 298

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 304

INHALTSVERZEICHNIS

***: Der 1. Mai, Ausdruck der internationalen Solidarität der Werktätigen

***: Die Arbeiten des VIII. Kongresses Mendeleev

***: Die Realisierung des Staatsplanes der R.V.R. auf dem Gebiete der chemischen Industrie im Jahre 1958

***: Die Konferenz „Fortschritte auf dem Gebiete der Forschung, Herstellung und Anwendung der chemischen Dümgemittel in der R.V.R." . . . 249

A. Constantinescu: Fortschritte auf dem Gebiete der Herstellung von chemischen Düngemitteln in der R.V.R. 252

M. Stancu: Fortschritte in der Anwendung von chemischen Düngemitteln 256

D. Davidescu: Fortschritte der sowjetischen Agrikulturchemie 257

R. Drimuş: Einige Aspekte der Chemisierung des Ackerbaues 261

Gh. Pavlovschii und C. Hera: Beiträge zum Studium des ammoniakalischen Stickstoffes im Boden 261

E. Ionescu: Forschungsergebnisse über die Herstellung von neuen Düngemitteltypen 263

I. Tablan, V. Murănescu u.a.: Beiträge zum Studium der Wirksamkeit einiger Typen von Mineraldüngemitteln 264

D. Davidescu und D. Teaci: Ergebnisse der Anwendung von chemischen Düngemitteln in der Zeitspanne 1957—1958 268

* * *: Referat einer sozialistischen landwirtschaftlichen Einheit über die erzielten Ergebnisse in der Anwendung von Düngemitteln 272

Zahariade und I. Badea: Einige Ergebnisse der chemischen Bekämpfung von Unkraut 273

A. Hulea: Die Bedeutung der Anwendung von chemischen Düngemitteln als Mittel gegen Kulturpflanzenerkrankungen 274

C. Pintea, E. Teleman, A. Untu und A. Leonte: Die Ergebnisse der Anwendung von Kalkstickstoff in Podzolboden 276

D. Teaci: Systematische Bodenerforschung in der R.V.R. zwecks rationeller Anwendung der Düngemittel 280

Gh. Miron und Al. Luca: Die Ergebnisse von dreijähriger Erfahrung auf dem Gebiete der Zugänglichkeit von schwerlöslichen Phosphaten für die Pflanzen 281

P. L. Mureşanu: Aspekte der Wirkung von Pflanzenwuchsstoffen auf einige biochemische Prozesse im Boden 282

* * *: Erfolge in der Herstellung von chemischen Düngemitteln. Referate der herstellenden Betriebe. 284

V. Urseanu: Umlauf der Düngemittel vom Erzeuger zum Verbraucher. 292

T. Dragoş: Die Mechanisierung der Düngemittelauftragung 293

CHRONIK 296

DOKUMENTATION 298

WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT 304

CONTENTS

* * *: The 1st May, expression of the international solidarity of the worker

* * *: The VIII-th Congres Mendeleev

* * *: The realisation of the state plan in the chemical industry for 1958

* * *: The conference „Progress in the research, manufacture and utilisation of chemical fertilizers in the R.P.R." 249

A. Constantinescu: Progress in the chemical fertilizer manufacture in the R.P.R. 252

M. Stancu: Advancement in the utilisation of the chemical fertilizers 256

D. Davidescu: Progress of the soviet agricultural chemistry 257

R. Drimuş: Some aspects of the chemization of the agriculture 261

Gh. Pavlovschii and C. Hera: Contributions to the study of the conditions of ammoniacal nitrogen fixation in the soil 261

E. Ionescu: Results of the research on the obtention of new types of fertilizers 263

I. Tablan, V. Murănescu a.o.: Contributions to the study of efficiency of some mineral fertilizers 264

D. Davidescu and D. Teaci: Results obtained in 1957—1958 by application of chemical fertilizers 268

* * *: Report from a socialist agricultural unit on the results obtained by the application of fertilizers 272

G. Zahariade and I. Badea: Some results of chemical fight against weeds 273

A. Hulea: The importance of applicating chemical fertilizers — a mean of combating diseases of agricultural cultures 274

C. Pîntea, E. Teleman, A. Untu and A. Leonte: Results of using nitrocalcite on a podzolic soil 276

D. Teaci: Systematic studies on the soils of the R.P.R. in view of a rational application of fertilizers 280

Gh. Miron and Al. Luca: The results of three years of experiments on the accesibility of less soluble phosphates for plants 281

P. L. Mureşanu: Aspects of the action of growth stimulants on some biochemical processes in the soil 282

* * * Advancements in the manufacture of chemical fertilizers. Reports from the chemical complex works 284

V. Urseanu: The traffic of fertilizers from the producer to the consumer 292

T. Dragoş: Mechanisation of the chemical fertilizers application 293

CHRONICAL 296

DOCUMENTATION 298

ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WORLD 304

SOMMAIRE

* * *: Le 1 Mai, expression de la solidarité internationale des ouvriers

* * *: Les travaux du VIII-ième Congrès Mendeleev

* * *: La réalisation du plan d'état dans l'industrie chimique pour l'année 1958

* * *: La conférence „Progrès dans les recherches, la fabrication et l'utilisation des engrais chimiques dans la R.P.R." 249

A. Constantinescu: Réalisations dans la production des engrais chimiques dans la R.P.R. . 252

M. Stancu: Progrès dans l'utilisation des engrais chimiques 256

D. Davidescu: Réalisations de la chimie agricole soviétique 257

R. Drimuş: Quelques aspects de la chimisation de l'agriculture 261

Gh. Pavlovschii et C. Hera: Contributions à l'étude des conditions de fixation de l'azote ammoniacal dans le sol. 261

E. Ionescu: Les résultats des recherches sur l'obtention de nouveaux types d'engrais 263

I. Tablan, V. Murănescu et autres: Contributions à l'étude de l'efficacité de quelques types d'engrais minéraux. 264

D. Davidescu et D. Teaci: Les résultats obtenus en 1957—1958 par l'application des engrais chimiques 268

* * * Comunication d'une unité agricole socialiste sur les résultats obtenus par l'application des engrais 272

G. Zahariade et I. Badea: Quelques résultats obtenus dans le combat chimique contre les mauvaises herbes 273

A. Hulea: L'importance de l'utilisation des engrais chimiques comme moyen de maintenir la santé des cultures agricoles 274

C. Pîntea, E. Teleman, A. Untu et A. Leonte: Les résultats de l'application du nitrocalcite à un sol podzolique 276

D. Teaci: L'étude systématique des sols de la R.P.R. en vue d'une utilisation rationelle des engrais . . 280

Gh. Miron et Al. Luca: Les résultats de trois ans d'expériences sur l'accessibilité des phosphates peu solubles pour les plantes 281

P. L. Mureşanu: Aspects de l'influence des stimulants de croissance sur quelques procès biochimiques dans le sol 282

* * * Réalisations dans la fabrication des engrais chimiques. Communications des usines productrices. 284

V. Urseanu: La circulation des engrais du producteur au consommateur 292

T. Dragoş: La méchanisation de l'application des engrais chimiques 293

CHRONIQUE 296

DOCUMENTATION 298

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 304

REVISTA DE CHIMIE

ANUL X Nr. 5 MAI 1959

1 MAI

EXPRESIE A SOLIDARITĂȚII INTERNAȚIONALE A OAMENILOR MUNCII

Oamenii muncii sărbătoresc ziua de 1 Mai ca simbol al frăției și solidarității internaționale ce-i unește în lupta de veacuri pentru realizarea, în întreaga lume, a unei orînduiri lipsite de exploatare.

Ziua de 1 Mai, în care muncitorii din S.U.A. au declarat în 1886 greva generală pentru stabilirea zilei de muncă de opt ore, a devenit o măreață zi de sărbătoare a tuturor oamenilor muncii care ilustrează forța de neînvins ce se obține prin unitatea în acțiuni, prin frăția și solidaritatea proletariatului.

Ziua de 1 Mai 1959 se sărbătorește pentru a 70-a oară de oamenii muncii din lumea întreagă, prin prisma perspectivelor luminoase ce se desprind din documentele Congresului al XXI-lea al P.C.U.S. care a stabilit posibilitatea trecerii U.R.S.S. la construirea desfășurată a comunismului ca obiectiv apropiat, indicînd atît căile, cît și metodele prin care să fie creată baza materială a societății comuniste. Planul septenal al U.R.S.S constituie o primă etapă în care producția U.R.S.S. va ajunge și va depăși în cele mai multe ramuri ale producției cea mai puternică țară capitalistă, S.U.A., iar în următorii cîțiva ani, o va depăși și în ce privește producția pe cap de locuitor. Alături de U.R.S.S. se dezvoltă, tot într-un ritm rapid, celelalte țări ale lagărului socialist, printre care și țara noastră. Strîns unite pe baza principiului internaționalismului proletar, țările socialiste și popoarele lor libere se sprijină reciproc în opera gigantică de construire a noii orînduiri.

Solidaritatea și frăția oamenilor muncii nu cunoaște hotare. Cei ce au răsturnat pe exploatatori și au purces la construirea socialismului și cei ce mai îndură exploatarea nemiloasă a capitaliștilor au atît interese comune, cum ar fi menținerea păcii și împiedicarea dezlănțuirii unui al treilea război mondial, cît și dușmani comuni, imperialiștii. Prin lupta lor unită, oamenii muncii din toate țările au reușit să impună guvernelor imperialiste ale Angliei, Franței și S.U.A. întrunirea conferinței miniștrilor de afaceri externe.

Oamenii muncii din țările capitaliste văd în existența și înflorirea țărilor socialiste nu numai exemple vii, care îi conving zi de zi să treacă la acțiuni revoluționare, dar și un sprijin moral și material care înfrînează încercările imperialiste de a dezlănțui războaie, de a intensifica exploatarea, de a încerca rezolvarea crizelor economice pe spinarea clasei muncitoare, de a împiedica eliberarea popoarelor din colonii.

Succesele istorice ale U.R.S.S în domeniul tehnico-științific, la fel ca și în domeniul economic, cultural, politic și social, au făcut să crească atît prestigiul mondial al U.R.S.S. și al întregului lagăr socialist, cît și al tuturor partidelor comuniste și muncitorești. Aceste succese sînt într-un contrast izbitor cu eșecurile din ce în ce mai mari pe care le au statele imperialiste și, în special, S.U.A.

Depresiunile economice din ce în ce mai frecvente și mai acute, milioanele de șomeri fără posibilitate de existență, haosul și anarhia în producție, inutilizarea cronică a capacităților de producție, dovedesc că orînduirea capitalistă și-a trăit traiul și că trebuie înlocuită, dovedindu-se incapabilă de a asigura existența membrilor societății.

Ziua de 1 Mai îi găsește pe oamenii muncii din țara noastră în plin avînt al luptei pentru îndeplinirea sarcinilor trasate de Plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, concretizată în Planul de Stat pe 1959 și care reflectă creșterea rapidă a nivelului producției, în special în industria grea, paralel cu satisfacerea crescîndă a nevoilor materiale și culturale ale poporului muncitor.

Sarcini deosebit de mărețe revin industriei chimice care va da în acest an o producție cu 27,5% mai mare decît în 1958. Alături de unitățile intrate în producție în ultimii ani, noi fabrici și uzine au început sau vor începe să dea produse încă în acest an : uzina de fibre sintetice (relon), noua fabrică de fenol și fabrica de azotat de amoniu de la Combinatul chimic nr.1, fabrica de policlorură de vinil și fabrica de hexacloran de la Uzinele Chimice Turda, fabrica de superfosfat și acid sulfuric, instalația MEC și acetonă, secția de streptomicină de la fabrica de medicamente nr. 2.

Investițiile din acest an vor asigura intrarea în funcțiune în anul 1960—1961 a fabricii de rolan, a fabricii de policlorură de vinil și sodă electrolitică de la Combinatul Chimic Borzești, combinatul de cauciuc sintetic Borzești, uzina de sodă nr. 1, combinatul de îngrășăminte azotoase.

Alături de muncitorii antrenați în întreceri socialiste, inginerii și tehnicienii din întreprinderile chimice depun eforturi susținute pentru ca planul de producție să fie realizat și depășit, pentru ca produsele să fie de cît mai bună calitate, iar prețul de cost cît mai scăzut. Ei sînt stimulați de rezultatele eforturilor generale depuse de toți muncitorii, inginerii și tehnicienii din unitățile M.I.P.C. și care sînt exprimate în îndeplinirea în proporție de 103,2% a planului de producție pe 1958. Apreciind rezultatele pozitive obținute atît în creșterea producției, cît și a nivelului de trai, inginerii și tehnicienii din sectorul chimic, ca și cei din toate sectoarele de activitate, sînt hotărîți să depună în continuare toate străduințele pentru ca împreună cu muncitorii să obțină noi succese în producție, contribuind prin aceasta atît la înflorirea patriei noastre și la întărirea întregului lagăr socialist, cît și la victoria lagărului socialist în întrecerea economică cu lagărul capitalist, ceea ce va impune și asigura triumful păcii și socialismului în întreaga lume.

LUCRĂRILE CELUI DE-AL VIII-LEA CONGRES MENDELEEV

La 21 martie 1959 s-au încheiat lucrările tuturor celor 17 secţii ale Congresului Mendeleev pentru problemele chimiei generale şi aplicate. Timp de şase zile, în cadrul secţiilor, au fost prezentate peste 1 400 de referate şi comunicări. Trăsătura principală a congresului o constituie discutarea sub toate aspectele a sarcinilor trasate în domeniul chimiei de Plenara din mai 1958 a C.C. al P.C.U.S. şi de Congresul al XXI-lea al P.C.U.S. La congres au participat peste 2 000 oameni de ştiinţă din diversele ramuri ale chimiei din U.R.S.S., precum şi aproape 600 de invitaţi din 19 ţări care au prezentat, de asemenea, comunicări.

La acest congres a luat parte şi o delegaţie a ţării noastre formată din acad. prof. Raluca Ripan, acad. prof. I. Murgulescu şi acad. prof. C. D. Neniţescu.

În cuvîntul de deschidere, Alexandru Nesmeianov, preşedintele Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., a arătat că în cei 25 de ani ce s-au scurs între cel de-al VII-lea Congres Mendeleev, ţinut la Leningrad în anul 1934 şi cel de-al VIII-lea Congres, ţinut acum, la Moscova, reţeaua instituţiilor ştiinţifice din diversele ramuri ale chimiei s-a dezvoltat considerabil, creîndu-se în paralel o puternică industrie chimică, care a folosit în practică rezultatele cercetărilor efectuate. De la trei institute de cercetări în problemele chimiei, cîte deţinea Academia de Ştiinţe U.R.S.S. în anul 1934 — institutul de chimie generală şi anorganică, institutul de radium şi institutul de chimie organică — Academia dispune astăzi de 12 institute de cercetări chimice, al căror personal depăşeşte ca număr cu mult pe cel al întregii Academii de ştiinţe a U.R.S.S. din 1934, în afară de alte 28 institute de chimie ale filialelor şi ale Academiilor de ştiinţe din republicile federale.

Al VIII-lea Congres Mendeleev, a subliniat academicianul A. Nesmeianov, are loc într-o epocă importantă pentru ţara noastră, în momentul realizării planului septenal. Noi sîntem deosebit de mîndri a adăugat în continuare vorbitorul, pentru faptul că planul septenal prevede o dezvoltare formidabilă a chimiei.

Victor Fiodorov, preşedintele Comitetului de stat pentru chimie, a prezentat congresului un raport privind sarcinile ce trebuie îndeplinite pentru realizarea unui progres ştiinţific şi tehnic în industria chimică. Vorbitorul a subliniat faptul că numai pentru realizarea măreţului program de dezvoltare a industriei chimice în anii 1959—1960, vor fi organizate în cadrul Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. şi al Academiilor republicilor federale 16 noi institute şi secţii, şapte institute de cercetări ştiinţifice, 13 filiale aparţinînd institutelor existente, 28 de laboratoare de cercetări ştiinţifice, precum şi 134 de instalaţii industriale experimentale.

Academicianul Viktor Spitîn a prezentat în cadrul unei şedinţe plenare referatul *„Legea periodică a lui Mendeleev în zilele noastre"* în care a analizat cîteva probleme noi de sistematizare a elementelor chimice. Problema poziţiei elementelor transuranice în sistemul periodic al lui Mendeleev, a spus vorbitorul, a căpătat în prezent o însemnătate principială, în acest domeniu existînd noi posibilităţi teoretice de aplicare a legii periodice la atomii grei plurielectronici.

Referatul academicianului A. Vinogradov a fost consacrat problemelor fundamentale ale radiochimiei. Autorul consideră că printre problemele principale ale radiochimiei figurează şi problema transformării directe a energiei nucleare în energie electrică, fără să mai fie nevoie de turbine cu abur.

Ne apropiem — a spus A. Vinogradov, în continuare, — de dezlegarea uneia din principalele enigme ale naturii, enigma originii elementelor chimice. Vorbitorul este de părere că acţiunea razelor cosmice asupra nucleelor atomice constituie una din căile cele mai probabile de formare a elementelor. În condiţiile sferei de plasmă care, probabil, a precedat formarea pămîntului, rolul razelor cosmice putea fi îndeplinit de asemenea prin fluxuri neutronice interne.

Academicianul A. Vinogradov s-a ocupat, de asemenea, de procesele interacţiunii dintre particulele elementare şi elementele grele. El şi-a exprimat părerea că interacţiunea particulelor elementare cu elementele grele constituie una dintre problemele esenţiale ale fizicii şi chimiei moderne, a cărei soluţionare va duce la elaborarea completă a teoriei nucleului atomic şi a originii elementelor.

Ca un prim rezultat în acest domeniu, academicianul A. Vinogradov a citat dezintegrarea nucleelor atomilor de hafniu — dezintegrare realizată de cercetătorii sovietici cu ajutorul unui sincrociclotron. Prin iradiere cu energie de aproximativ 660 milioane electron-volţi, a fost posibil să se obţină pentru prima oară din acest element, izotopi uşori ai unei serii de elemente rare.

Cuvîntul de închidere al celui de-al VIII-lea Congres Mendeleev a fost ţinut de academicianul A. Vinogradov, directorul Institutului de geochimie şi de chimie analitică, care a făcut un scurt bilanţ asupra activităţii şi rezultatelor obţinute cu prilejul congresului, spunînd:

— Evenimente ştiinţifice de foarte mare importanţă au survenit între al VII-lea şi al VIII-lea Congres Mendeleev. Energia atomică a fost descoperită, utilizările ei influenţînd toate ramurile ştiinţei. Dar oricît de importante ar fi aceste realizări ştiinţifice, sistemul periodic al elementelor continuă să rămînă busola chimiştilor. De obicei, se lega tabloul lui Mendeleev de chimia anorganică. Academicianul A. Nesmeianov a dovedit, în raportul său, importanţa tabloului periodic al elementelor pentru studiul combinaţiilor organice elementare. De asemenea, nu din întîmplare, Congresul s-a desfăşurat sub semnul chimiei organice şi în primul rînd al polimerilor. Congresul a coincis cu începutul primului an al septenalului care prevede o dezvoltare grandioasă a chimiei polimerilor. U. R. S. S. posedă rezerve inepuizabile de materii prime — petrol, huilă, gaze, lemn etc. — necesare dezvoltării acestei ramuri. Comunicările ştiinţifice au fost consacrate celor mai bune mijloace pentru obţinerea de fibre artificiale şi de produse polimerizate.

Combinaţiile organice naturale prezintă o importanţă excepţională, cea mai mare atenţie fiind acordată problemelor legate de structura albuminelor, de crearea de antibiotice şi de alte preparate medicamentoase. Savanţii uzbeci au informat Congresul asupra interesantelor realizări cu privire la cercetările efectuate în problema alcaloizilor. Ei au descoperit în Asia Centrală peste 800 de plante conţinînd alcaloizi. Chimiştii sovietici au descoperit noi stimulatori pentru creşterea plantelor — ghiberchinele.

Biochimiştii au discutat problemele foarte complicate ale vieţii celulei şi a organelor animale.

Lucrările prezentate în comisiile fizico-chimice nu au prezentat un interes mai mic. S-au consacrat lucrări structurii chimice a diverşilor compuşi, acordîndu-se o mare atenţie catalizei.

În cadrul Congresului a funcţionat pentru prima dată o comisie de radiochimie. Descoperirea în S.U.A. şi în U.R.S.S. a elementului 102 a fost anunţată. Mai multe rapoarte au anunţat noi date cu privire la proprietăţile plutoniului, neptuniului, curiului şi altora. Problema influenţei radiaţiilor nucleare asupra soluţiilor apoase şi a polimerizării substanţelor organice a fost viu dezbătută. Comisia a examinat problemele referitoare la aplicarea în chimie a izotopilor stabili. Problemele radiochimiei au fost discutate, de asemenea, şi în alte comisii, precum şi în cadrul şedinţelor plenare.

Dacă se adaugă la această scurtă enumerare, care este departe de a fi sistematică, faptul că comisia pentru utilajele tehnologiei chimice şi comisia economică au fost foarte active, se poate imagina uşor varietatea şi complexitatea problemelor ridicate.

CONSFĂTUIREA „REALIZĂRI ÎN CERCETAREA, FABRICAREA ŞI UTILIZAREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE ÎN R. P. R.

În zilele de 30 şi 31 ianuarie 1959 a avut loc la Oraşul Stalin consfătuirea pe țară organizată de comisia de îngrăşăminte a secțiilor Chimie şi Agricultură ale Consiliului Central ASIT, avînd ca temă: *„Realizări în cercetarea, fabricarea şi utilizarea îngrăşămintelor chimice în R.P.R."*.

Această consfătuire a avut rolul ca, pe linia trasată prin consfătuirea pe țară de la Constanța a țăranilor şi lucrătorilor din sectorul socialist al agriculturii din 3 aprilie 1958, şi în lumina rezoluției Plenarei Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn din 26—28 noiembrie 1958, cu privire la dezvoltarea economiei naționale şi a planului de perspectivă, să dezbată şi să analizeze realizările din ultimii doi ani, în producerea şi utilizarea în agricultură a unor cantități sporite de îngrăşăminte şi insecto-fungicide, cum şi sarcinile care revin industriei chimice şi agriculturii pentru mărirea producției şi înmulțirea sortimentelor de îngrăşăminte chimice şi utilizarea lor cît mai eficace. Problemele ridicate cu privire la chimizarea agriculturii vor constitui pentru toți specialiştii care se ocupă cu această problemă un sprijin prețios pentru îndeplinirea sarcinilor ridicate de planul de dezvoltare a economiei naționale.

La consfătuire au participat un număr însemnat de oameni de ştiință, ingineri şi tehnicieni din unitățile agricole socialiste, din fabricile producătoare de îngrăşăminte chimice din institutele de învățămînt superior de chimie şi de agronomie, din institutele de cercetări şi de proiectări ale Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, Ministerului Agriculturii etc.

Şedința plenară a fost deschisă de tov. prof. dr. I. Crişan, preşedintele Filialei ASIT-Stalin şi membru în biroul Consiliului Central ASIT care, după salutul adus consfătuirii, a dat cuvîntul tov. ing. A Constantinescu, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei, pentru a expune referatul cu privire la *„Realizări în producția îngrăşămintelor chimice în R.P.R."*, apoi tov. ing. A. Ungur, secretar general M.A.S., care a citit referatul Ministerului Agriculturii privind *„Realizări în folosirea îngrăşămintelor chimice"*. Cu referatul tov. prof. ing. D. Davidescu *„Realizările agrochimiei sovietice"* s-a închis prima şedință plenară a consfătuirii.

În cursul celorlalte trei şedințe, s-au mai prezentat un număr de 20 de referate şi comunicări, urmărite cu viu interes de participanți, care prin întrebările ridicate şi discuțiile purtate în mod critic au contribuit la lămurirea şi aprofundarea unei serii de probleme, ca : problema ridicării productivității pajiştilor naturale, problema organizării sistematice a cercetării solului în vederea stabilirii necesarului de îngrăşăminte şi amendamente, problema laboratoarelor de analiză, problema formării cadrelor de specialişti de toate gradele, problema îngrăşămintelor complexe, a celor bacteriene, problema valorificării unor produse secundare sau deşeuri, cum sînt carbonatul de calciu sau apele reziduale, problema ambalajelor, a aprovizionării cu îngrăşăminte etc.

Interesante au fost expunerea făcută de tov. ing. I. Hudea, de la uzinele Roznov, asupra modului cum se dezvoltă industria îngrăşămintelor minerale în R. P. Chineză şi expunerea tov. ing. D. Teaci de la M.A.S. cu privire la ceea ce a văzut în timpul specializării în Republica Democrată Germană.

Desigur că ar fi fost bine ca în această consfătuire să se fi arătat ce s-a realizat de la consfătuirea precedentă, în lumina proiectului de rezoluție şi de recomandări al acesteia, pentru a se putea analiza eficiența consfătuirilor şi, eventual, să se poată lua măsuri ca munca depusă să fie într-adevăr rodnică. De asemenea, comunicările ar fi fost şi mai interesante dacă ar fi fost însoțite de scurte considerații economice, întrucît aproape toate întrebările au atins această problemă.

La discuții au luat cuvîntul tovarăşii: prof. P. L. Mureşanu, de la Institutul Politehnic-Timişoara, prof. N. Mendelsohn, de la Institutul Politehnic Bucureşti, ing. Constantin Bito, directorul gospodăriei de Stat Segarcea, dr. V. Coculescu, de la Institutul de Cercetări al culturii porumbului, ing. V. Negreanu, şeful Centrului de experimentare a îngrăşămintelor bacteriene, ing. I. Hudea, de la uzinele Roznov, prof. T. Ionescu de la Institutul Politehnic Bucureşti, ing. Gh. Costan, de la Institutul de cercetări hortiviticole, prof. N. Cernescu, de la Institutul de agronomie „Nicolae Bălcescu" Bucureşti, ing. I. Dincu, de la Comisia de comasare de pe lîngă Consiliul de Miniştri, ing. N. Paraschiv de la Centrocoop, ing. S. Benari, preşedintele Comisiei de îngrăşăminte ASIT, Secția de Chimie.

Din referatele şi comunicările susținute, cum şi din răspunsurile la întrebări şi discuțiile purtate, au reieşit următoarele :

În ultimii ani s-au înregistrat realizări îmbucurătoare cu privire la creşterea cantității de îngrăşăminte minerale produse în țară; astfel, producția a crescut de la 63 500 t în 1956, la 152 000 t în 1958, iar pentru 1959 sînt planificate 284 000 t.

De asemenea, s-a trecut la experimentarea unor noi sortimente de îngrăşăminte, a căror eficiență a fost verificată în diferite condiții din țară; în privința calității îngrăşămintelor s-au înregistrat îmbunătățiri, prin faptul că s-a mărit procentul de

Pe ansamblul industriei socialiste, planul producției globale a fost îndeplinit în anul 1958 în proporție de 103,9%, iar cel al producției marfă în proporție de 103,2%. În comparație cu anul 1957, producția globală în industria mijloacelor de producție a crescut cu 10,1%, iar în industria bunurilor de consum cu 9,1%. Productivitatea muncii a crescut în industrie cu 5,3% față de anul 1957.

Planul anual al producției globale al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei a fost realizat în anul 1958 în proporție de 103,2%, iar cel al producției marfă, în proporție de 103,4%. În cadrul acestor realizări, departamentul chimiei anorganice a realizat planul producției globale și al producției marfă în proporție de 105,4%, iar departamentul chimiei organice, în proporție de 102,8% pentru producția globală și în proporție de 103,9% pentru producția marfă.

Pentru principalele produse chimice, realizările din anul 1958 au fost următoarele:

		Față de anul 1957, %
Sodă calcinată, t	83 323	123,5
Sodă caustică, t	41 053	122,6
Îngrășăminte chimice, substanță activă	28 926	158,7
Coloranți organici, t	3 082	115,4

De asemenea, s-au realizat importante depășiri de plan în producția de metale neferoase, plumb, zinc, cupru—țiței, gaze naturale, carbid și la alte numeroase produse chimice.

În cursul anului 1958 au fost începute numeroase unități noi de mare capacitate, care vor fi puse în funcțiune în anii următori, în paralel cu mărirea capacității de producție a multora dintre uzinele existente. De asemenea, s-au introdus pe scară tot mai largă procese de mecanizare care au permis o creștere a productivității muncii. În afara unor numeroase secții noi ce au fost puse în funcțiune în cadrul uzinelor existente, în anul 1958 s-a pus în funcțiune o uzină modernă de acid sulfuric și superfosfați U.S.A.S., o secție de superfosfați cu o

substanțe active și s-a redus aciditatea liberă, trecîndu-se și la fabricarea de îngrășăminte sub formă granulată, fără însă să se satisfacă cerințele mereu crescînde ale agriculturii socialiste.

Industria noastră chimică este preocupată să realizeze, prin metode de tehnică avansată, noi sortimente de îngrășăminte pe bază de azot, de fosfor sau de potasiu, fie sub formă de îngrășăminte simple, fie sub formă de îngrășăminte complexe, cum și de îngrășăminte cu microelemente.

Se urmărește ca prin întărirea și dezvoltarea noilor unități de mare capacitate, să se realizeze o reducere continuă și simțitoare a prețului de cost al îngrășămintelor, ca să ajungă la valori comparabile cu prețurile de pe piețele mondiale.

În ceea ce privește planul de perspectivă al dezvoltării industriei de îngrășăminte, s-au precizat principalele sarcini și direcții de dezvoltare pe care acesta trebuie să le îndeplinească, pentru satisfacerea necesarului de îngrășăminte.

Față de sarcinile trasate prin documentele Partidului, de a spori considerabil producția agricolă, se constată că evaluarea preliminară făcută acum cîțiva ani cu privire la necesarul de îngrășăminte nu mai corespunde și trebuie adaptată cerințelor reale. Astfel, în momentul întocmirii calculului, s-a subapreciat necesarul de îngrășăminte, care ar trebui să ajungă la circa 4 — 5 milioane tone anual.

În domeniul folosirii îngrășămintelor chimice se observă o creștere apreciabilă a consumului față de perioadele anterioare.

În ceea ce privește baza tehnico-științifică a folosirii îngrășămintelor, cercetările științifice în cadrul ICAR-ului au adus pînă în prezent o vastă documentație care poate servi drept bază pentru aplicarea rațională a îngrășămintelor chimice.

Pe linia experimentării eficienței diferitelor tipuri de îngrășăminte, la diferite plante și la diferite soluri, s-au înregistrat progrese însemnate, în continuare cercetările trebuind să fie coordonate după un plan de ansamblu.

În domeniul agrochimiei, în general al cunoașterii solului, s-au făcut cercetări destul de importante care trebuie extinse pentru a corespunde unei aplicări raționale a îngrășămintelor.

În domeniul circulației, transportului și depozitării îngrășămintelor chimice, progresele realizate sînt încă insuficiente, necesitînd o organizare corespunzătoare pentru a satisface cerințele unei raționale distribuiri a cantităților din ce în ce mai mari de îngrășăminte pe care le vom produce în anii următori.

Ambalarea îngrășămintelor și a insecto-fungicidelor trebuie să se facă după metodele cele mai moderne, folosind cu precădere masele plastice.

Aplicarea mecanizată a îngrășămintelor, realizată în prezent numai în parte, se va extinde prin producerea îngrășămintelor granulate și prin adaptarea de mașini de încorporat, moderne.

Unitățile agricole socialiste au început să efectueze calcule economice asupra rentabilității aplicării îngrășămintelor, a insecto-fungicidelor și a ierbicidelor. Din aceste calcule economice reiese că prin chimizarea agriculturii se obțin beneficii importante, realizîndu-se pe lîngă sporirea producției globale și rentabilizarea unităților agricole.

Față de aceste constatări, consfătuirea face următoarele recomandări:

1. Să se examineze necesarul de îngrășăminte și insecto-fungicide pentru agricultură în planul de perspectivă, în lumina noilor sarcini privind dezvoltarea producției agricole pentru satisfacerea integrală a nevoilor economiei naționale, atît în privința celor mai potrivite îngrășăminte, cît și a ritmului de construcție a noilor unități.

2. Lucrătorilor, tehnicienilor și inginerilor din sectorul producției de îngrășăminte li se recomandă:

— să lupte în continuare, pentru ameliorarea calităților fizice și chimice ale îngrășămintelor și insecto-fungicidelor, pentru a corespunde cerințelor agriculturii;

— să caute mijloace de ambalare ieftine și trainice, care să asigure o bună păstrare a produselor, menținerea calității, reducerea pierderilor și asigurarea transportului și manipulări ușoare;

— să cerceteze posibilitățile de mărire a sortimentelor de îngrășăminte și de insecto-fungicide pentru agricultură, căutîndu-se produsele cele mai economice și eficiente;

— să studieze și să propună soluții pentru producerea necesarului de amendamente, cu folosirea deșeurilor industriale;

— să lupte, în continuare, pentru reducerea prețului de cost al produselor;

— livrările de îngrășăminte și insecto-fungicide să fie însoțite de buletine de analiză și de instrucțiuni de manipulare și depozitare, urmînd ca prețul de cost să se stabilească în raport cu conținutul de substanță activă.

3. Unităților agricole socialiste li se recomandă:

— să folosească pe scară cît mai largă îngrășămintele și insecto-fungicidele, ca unul din cele mai importante mijloace pentru sporirea producției pe unitatea de suprafață;

— să aplice în mod diferenţiat, în raport cu condiţiile de sol, climă, sistemul de rotaţie al culturilor şi posibilităţii economice a unităţilor, dozele cele mai corespunzătoare, luptînd perseverent împotriva risipei de îngrăşăminte;

— să folosească metodele cele mai avansate pentru obţinerea celui mai mare spor de producţie pentru fiecare k logram de îngrăşămînt folosit (aplicarea pe rînduri, îngrăşare în timpul vegetaţiei, folosirea amendamentelor etc.);

4. Oamenilor de ştiinţă, institutelor de cercetări şi experimentări agricole şi chimice li se recomandă:

— să intensifice şi să coordoneze unitar cercetările privind pe de o parte sortimentele produse şi, pe de altă parte, folosirea cît mai eficientă a îngrăşămintelor chimice şi a altor produse în toate condiţiile naturale şi economice din ţară, întrebuinţînd cele mai moderne metode de cercetare, cum ar fi, de exemplu, aplicarea izotopilor radioctivi.

5. Ministerului Agriculturii şi Silviculturii i se recomandă:

— să continue organizarea laboratoarelor agrochimice care să asigure documentaţia necesară pentru folosirea cît mai economică a îngrăşămintelor chimice, pregătind cadrele şi asigurînd utilarea corespunzătoare a laboratoarelor;

— să coreleze cercetările cu studiul microbiologic al solurilor.

6. Ministerului Industriei Grele şi Institutului de cercetări pentru mecanizarea şi electrificarea agriculturii i se recomandă să lupte, în continuare, pentru perfecţionarea calităţii maşinilor de incorporat îngrăşăminte şi de aplicare a altor produse chimice pentru agricultură, asigurînd aplicarea uniformă şi eficientă a acestora.

7. Pentru asigurarea unei mai bune aprovizionări şi distribuiri a îngrăşămintelor şi a celorlalte produse chimice pentru agricultură, se recomandă să se analizeze posibilitatea organizării unei întreprinderi unice pe lîngă Centrocoop, care să se ocupe de această problemă şi care să fie dotată cu mijloace de transport şi depozitare corespunzătoare.

8. Pentru coordonarea problemelor de producţie, circulaţie şi folosirea îngrăşămintelor şi a altor produse chimice pentru agricultură, se recomandă formarea unui colectiv operativ, interdepartamental, care să studieze şi să propună conducerii departamentelor soluţii privind problemele de mai sus.

9. Pentru desfăşurarea unei propagande eficace, se recomandă M.A.S.-ului şi M.I.P.C. să organizeze cîmpuri demonstrative în unităţile agricole socialiste, să elaboreze o agendă privind folosirea raţională a îngrăşămintelor şi a altor produse chimice în agricultură, cum şi un îndrumător practic care să fie la îndemîna tehnicienilor şi brigadierilor din întreprinderile agricole socialiste, în care să fie sintetizate toate rezultatele obţinute în cercetarea eficienţei îngrăşămintelor chimice în ţara noastră.

10. Se recomandă, de asemenea, tehnicienilor şi inginerilor din unităţile din M.I.P.C. şi M.A.S. să organizeze consfătuiri cu caracter local şi vizite reciproce, pentru cunoaşterea condiţiilor de producţie şi schimb de experienţă.

11. Se recomandă lărgirea preocupărilor Comisiei de îngrăşăminte ASIT pentru a cuprinde toate problemele de chimizare a agriculturii.

12. Se recomandă organizarea în continuare a consfătuirilor periodice de chimizare a agriculturii.

13. Se recomandă ca în revistele de specialitate pe linia de chimie şi agricultură să se prevadă rubrici speciale, în care să se publice cît mai multe materiale privind realizările în producţie şi folosirea îngrăşămintelor şi a altor produse chimice pentru agricultură.

După terminarea discuţiilor pe baza proiectului de rezoluţie, a luat cuvîntul tov. ing. A. T i m a r u, director general în Ministerul Agriculturii şi Silviculturii, care, în încheiere, a căutat să sublinieze din nou rolul important pe care l-a avut consfătuirea faţă de Hotărîrile Plenarei C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958. El a arătat, printre altele, necesitatea ca toate staţiile experimentale sau institutele de cercetări agricole să-şi unifice şi să-şi coordoneze cercetările, după metode unice şi pe baza unor analize efectuate sistematic, atît asupra solurilor, cît şi asupra calităţii produselor. De asemenea, accentuează importanţa interpretării juste a rezultatelor şi a schimbului de experienţă, prin consfătuiri de producţie la gospodăriile agricole.

Tov. ing. A. C o n s t a n t i n e s c u, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei, a arătat în mod critic modul în care s-a desfăşurat consfătuirea şi a trasat linia de activitate ce trebuie dusă în viitor. Pentru ca aceasta să se desfăşoare în condiţii cît mai bune, recomandă în primul rînd o legătură cît mai strînsă între cele două ministere, începînd de la conducerile acestora. De asemenea, recomandă tovarăşilor din fabrici să aibă cît mai dese schimburi cu tovarăşii de pe ogoare, pentru ca împreună să caute să se obţină rezultate cît mai bune în ceea ce priveşte îngrăşămintele sau insecto-fungicidele. Numai cu un efort comun şi susţinut se va putea ajunge să se dea la timp îngrăşăminte şi insecto-fungicide de bună calitate şi ieftine. În încheiere aduce mulţumiri atît organizatorilor consfătuirii, cît şi tuturor care prin referate sau discuţii au adus o contribuţie pentru o bună şi rodnică desfăşurare a acesteia. Cu aceasta s-a încheiat cea de-a doua Consfătuire pe ţară a oamenilor muncii din chimie şi agricultură, care, înflăcăraţi de un patriotism fierbinte, au dezbătut probleme menite să aducă o îmbunătăţire a industriei noastre şi noi realizări pe ogoarele noastre.

Prezentăm în acest număr al revistei noastre cea mai mare parte a referatelor susţinute la consfătuire, sub formă rezumativă.

capacitate de producţie anuală de 100 000 t la uzina „Petru Poni", precum şi o instalaţie electrolitică pentru fabricarea clorului şi a hidroxidului de sodiu, cu o capacitate de producţie de 13 200 t/an, la Uzinele Chimice Turda.

Pentru dezvoltarea industriei petrochimice, în anii care urmează, în industria petroliferă s-au realizat şi pus în funcţiune numeroase instalaţii noi pentru prelucrarea ţiţeiului, dintre care menţionăm o instalaţie de cracare termică, cu o capacitate de 350 000 t păcură pe an, la rafinăria nr. 1, precum şi o instalaţie de distilaţie primară, cu o capacitate de 600 000 t ţiţei pe an şi o linie de uleiuri, cu o capacitate de 40 000 t/an la rafinăria nr. 3. Producţia de ţiţei a atins în anul 1958 11 336 000 t, iar cea de gaze naturale, 5 075 000 000 m³, ceea ce reprezintă o creştere de 1,4% pentru ţiţei şi de 9,6% pentru gaz natural, faţă de anul 1957. În afara unităţilor existente pentru prelucrarea acestor preţioase materii prime pe cale petrochimică, sînt în curs de construcţie alte numeroase unităţi noi ce vor intra în funcţiune în viitorul apropiat.

Ministerul Industriei Grele, care asigură industriei chimice energia necesară, metalele şi aliajele pentru confecţionarea instalaţiilor şi utilajelor noilor unităţi, precum şi materiile prime aromatice, rezultate ca subproduse ale cocseriilor, a realizat planul producţiei globale în proporţie de 105,4% şi cel al producţiei marfă în proporţie de 104,6%. Producţia de fontă a atins, în anul 1958, 737 000 t, ceea ce reprezintă o creştere de 7,4% faţă de anul 1957, iar cea de oţel a crescut în aceeaşi perioadă cu 7,8%, atingînd, în anul 1958, 932 000 t.

Dezvoltarea industriei grele, îndeosebi a siderurgiei şi a construcţiei de maşini, a căror producţie globală a crescut cu 18%, a făcut posibilă dotarea întreprinderilor chimice cu mai multe maşini şi utilaje produse în ţară.

REALIZĂRI ÎN PRODUCŢIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE ÎN R.P.R.

Ing. A. Constantinescu
Adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei

Tînăra noastră industrie chimică se află în centrul politicii partidului şi guvernului, ca industrie a viitorului. Dezvoltarea ei constituie una din principalele direcţii de industrializare socialistă a ţării.

Potrivit directivelor Congresului al II-lea al P.M.R., dezvoltarea se va face în două mari direcţii:

1) o industrie de îngrăşăminte chimice şi insectofungicide destinate agriculturii;

2) o producţie de mase plastice şi fibre sintetice destinate bunurilor de larg consum.

După cum s-a arătat la Congresul al II-lea al P.M.R., sectorul industriei chimice care deserveşte agricultura va cunoaşte o dezvoltare importantă. Vor fi puse în funcţiune noi fabrici de îngrăşăminte chimice care vor fi realizate sub formă granulată, cu o concentraţie ridicată, cu mai multe substanţe active.

Succesele de pînă acum pe această linie n-ar fi putut să aibă loc fără ajutorul şi colaborarea continuă economică cu U.R.S.S. Industria chimică a primit din partea Uniunii Sovietice un ajutor neprecupeţit, care constă din documentaţii de înaltă tehnicitate pentru procesele tehnologice în ramurile noi create, în livrări de proiecte, instalaţii, utilaje şi materii prime, în specializarea a numeroase cadre în institutele şi uzinele sovietice etc.

Aceasta a fost posibil pentru că în anii puterii sovietice, aşa cum a arătat tov. N. Hruşciov în tezele pentru Congresul al XXI-lea al P.C.U.S., oamenii muncii din U.R.S.S. au lichidat înapoierea seculară a Rusiei în domeniul industriei şi au creat una puternică care asigură independenţa economică a Statului Sovietic.

În prezent U.R.S.S. deţine, din punct de vedere al producţiei industriale, primul loc din Europa şi al doilea din lume, cu toate că la instaurarea regimului sovietic industria chimică era redusă.

Poporul sovietic a obţinut sub conducerea P.C.U.S. măreţe victorii în dezvoltarea economiei şi culturii, în creşterea bună stării poporului, ca rezultat al îndeplinirii planului leninist de construire a socialismului, pe baza dezvoltării cu precădere a industriei grele.

În U.R.S.S. a triumfat socialismul şi se înfăptuieşte cu succes trecerea treptată spre comunism.

Strălucitele succese ale U.R.S.S. în ştiinţă şi tehnică au avut ca rezultat, printre altele, epocala realizare a lansării rachetei cosmice şi a primei planete artificiale.

An de an Uniunea Sovietică îşi ridică economia pe o treaptă mai înaltă. Tovarăşul N. Hruşciov a arătat că între anii 1929 şi 1957, în vreme ce în Statele Unite creşterea producţiei industriale a crescut cu 3%, în U.R.S.S. această creştere a fost de 16%. Volumul producţiei industriale a U.R.S.S. a marcat în primul trimestru al anului 1958 o creştere de 11%, faţă de aceeaşi perioadă a anului 1957, pe cînd în S.U.A. volumul producţiei a scăzut cu 11%.

Ţările socialiste, prin munca depusă sub înţeleapta conducere a partidelor comuniste şi muncitoreşti şi cu ajutorul neprecupeţit al Uniunii Sovietice şi-au creat şi ele puternice industrii în stare să satisfacă în măsură din ce în ce mai mare nevoile oamenilor muncii.

Tov. N. Hruşciov a dat interesante cifre statistice comparative referitoare la creşterea producţiei industriale în ţările socialiste şi ţările capitaliste.

Anii	*Ţările socialiste*	*Ţările capitaliste*
1937	100%	100%
1950	365	141
1955	706	189
1957	867	202

După exemplul şi cu sprijinul Uniunii Sovietice, partidul şi guvernul nostru acordă o deosebită grijă pentru dezvoltarea industriei noastre naţionale.

Industria noastră chimică — ramură importantă în dezvoltarea economiei naţionale — aproape inexistentă în trecut, cunoaşte o dezvoltare fără precedent.

În expunerea făcută la şedinţa plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, tov. Gh. Gheorghiu-Dej arată că producţia industriei noastre chimice a crescut în anii puterii populare de opt ori faţă de nivelul anului 1938, iar în proiectul planului de stat pe 1959 se prevede o creştere a producţiei cu 27,5 % faţă de realizările din 1958.

Nivelul de trai al poporului nostru muncitor se află în continuă creştere şi deci necesităţile sale în produse agricole şi bunuri de larg consum sînt din ce în ce mai mari.

Produse agricole sporite nu se pot obţine decît printr-o agricultură socialistă intensivă şi avansată care nu poate exista fără sprijinul industriei de îngrăşăminte, care îi va pune la dispoziţie îngrăşăminte în scopul obţinerii unor recolte stabile şi sporite.

Ritmul vertiginos al dezvoltării industriei noastre chimice a făcut ca numai în ultimii trei ani să producem de 2,7 ori mai multe îngrăşăminte şi de şase ori mai multe produse pentru combaterea dăunătorilor, ca în 1954.

Consfătuirea oamenilor muncii din agricultură care a avut loc în primăvara anului trecut — la Constanţa — a arătat căile de dezvoltare ale agriculturii noastre şi sprijinul pe care trebuie să-l dea industria noastră de îngrăşăminte agriculturii.

Tov. Gh. Gheorghiu-Dej, în expunerea făcută la şedinţa plenară a C. C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie, a spus: *„Producţia de îngrăşăminte chimice va creşte de la 152 000 t în 1958, la 282 000 t în 1959, mărindu-se astfel baza materială pentru sporirea producţiei agricole la hectar"*.

Istoricul dezvoltării industriei noastre de îngrăşăminte

Regimul de exploatare capitalistă, pentru totdeauna dispărut, care căuta să execute ordinele stăpînilor din afară, nu numai că nu a dat nici o importanţă dezvoltării industriei de îngrăşăminte, ci a căutat să pună piedici în calea slabelor tentative naţionale de a crea o astfel de industrie în ţara noastră. Şi aceasta pe vremea cînd patria noastră era etichetată „o ţară eminamente agricolă".

În 1938 în ţara noastră nu se fabrica nici măcar 1 kg de îngrăşăminte, iar neînsemnatele cantităţi ce se foloseau proveneau din import. Această atitudine retrogradă era dictată de interesele claselor exploatatoare interne şi externe, care aveau tot interesul să menţină poporul într-o stare cît mai înapoiată pentru a-l putea exploata mai bine.

În anul 1948, înainte de naţionalizarea industriilor, producţia de îngrăşăminte se ridica la cifra de 179 t/an, exprimat în echivalent substanţă activă. După naţionalizare, ritmul creşterii producţiei de îngrăşăminte a fost:

RITMUL DE CREŞTERE A PRODUCŢIEI DE ÎNGRĂŞĂMINTE

1950	1951	1954	1955	1956	1957	1958	
649	1 232	7 237	10 745	12 696	18 225	30 400	exprimat în echivalent elemente nutritive

Ritmul de dezvoltare imprimat industriei noastre de îngrăşăminte va permite ca în următorii 10—15 ani să avem un consum de îngrăşăminte pe hectar la nivelul ţărilor cu agri-

cultură avansată, respectiv 230 kg/ha îngrăşăminte cu azot şi 116 kg/ha cu fosfor, sau 70 kg/ha azot şi aproximativ 27 kg/ha P_2O_5.

Astfel vom avea un consum de azot apropiat celui al Olandei şi un consum de fosfor superior celui al Austriei (19 kg/ha), al Spaniei (14 kg/ha) şi S.U.A. (4,6 kg/ha, în proximii 10 ani se prevede sporirea consumului de fosfor la 10 kg/ha).

Realizări în al II-lea cincinal

Partidul şi guvernul nostru acordă toate posibilităţile pentru dezvoltarea rapidă a agriculturii. În expunerea tov. Gh. Gheorghiu-Dej făcută la şedinţa plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 s-a subliniat cu toată vigoarea importanţa tuturor tipurilor de îngrăşăminte în dezvoltarea unei agriculturi avansate şi intensive.

O agricultură avansată cere o folosire intensă a îngrăşămintelor chimice şi de aceea M.I.P.C. va pune la îndemîna agriculturii noastre îngrăşămintele necesare pentru asigurarea unor recolte mari.

Îngrăşăminte cu azot. Rolul pe care-l joacă îngrăşămintele cu azot în mărirea recoltelor, impune necesitatea unor fabrici mari de îngrăşăminte de acest tip. Partidul şi guvernul, în grija lor pentru dezvoltarea agriculturii noastre, au dat şi continuă să dea tot sprijinul industriei noastre chimice de îngrăşăminte cu azot, astfel încît ea să fie capabilă nu numai să satisfacă necesarul, dar să creeze şi posibilităţi de export.

Producţia de îngrăşăminte cu azot pe anul curent va fi de 10 039 t, exprimat în substanţă activă livrabilă sub formă de nitrocalcar, azotat de amoniu şi sulfat de amoniu.

Pe lîngă unităţile existente va intra în funcţiune în acest an o secţie de îngrăşăminte cu azot cu o capacitate de 100 000 t/an azotat de amoniu, iar pentru anul 1961 este planificată intrarea în producţie a celei mai mari unităţi de îngrăşăminte cu azot, cu o capacitate de producţie de 210 000 t/an.

Nitrocalcarul se livrează granulat, iar azotatul de amoniu cristalizat şi tratat cu amarant, ceea ce înlătură în foarte mare măsură aglomerarea lui.

Pentru uşurarea transportului şi manipularea la consumator, azotatul de amoniu se livrează în saci, iar nitrocalcarul în saci sau în vrac după cererea consumatorului.

Îngrăşăminte cu fosfor. Industria noastră de îngrăşăminte cu fosfor a avut o dezvoltare rapidă.

În momentul de faţă ţara noastră dispune de trei unităţi pentru fabricarea superfosfatului, cu o producţie de 43 600 t/an P_2O_5.

La uzinele „Petru Poni", totalul de superfosfat se va granula. Instalaţia de granulat a şi intrat în funcţiune. Secţia de superfosfat a fost prevăzută şi cu instalaţiile necesare pentru amonizarea lui, rezultînd în final un produs de calitate superioară, lipsit de aciditate liberă. mai uscat şi conţinînd pe lîngă fosfor şi 2—3% N.

La U.S.A.S., în cursul acestui trimestru va intra în funcţiune secţia de superfosfat care va da un produs de bună calitate cu 18% P_2O_5. Pentru trimestrul IV al acestui an este prevăzută intrarea în funcţiune a instalaţiei de granulat-superfosfat cu o capacitate de 50 000 t.

Superfosfatul granulat fiind condiţionat cu carbonat, şi în special cu apatită, nu se aglomerează, ceea ce uşurează mult manipularea şi incorporarea lui mecanizată.

Secţia de superfosfat de la Combinatul Chimic Karl Marx funcţionează cu instalaţii improvizate, care dau un produs cu aproximativ 16% P_2O_5 şi nu dispune de instalaţie pentru granulare. În momentul în care uzinele „Petru Poni" şi U.S.A.S. vor acoperi planul de producţie, secţia de la Combinatul Chimic Karl Marx va fi scoasă din funcţiune. În cursul acestui an o parte din superfosfatul granulat se va livra în saci.

Îngrăşăminte cu potasiu. În prezent folosirea îngrăşămintelor cu potasiu nu este prea răspîndită în ţara noastră; cantităţile folosite provin din import. Perspectivele de fabricare şi de consum, după cum se va vedea mai departe, sînt însă îmbucurătoare.

În cursul anului 1958, toate fabricile de îngrăşăminte au luptat pentru îndeplinirea şi depăşirea planului de producţie pentru reducerea preţului de cost, pentru creşterea productivităţii muncii.

Au depăşit planul de producţie: Combinatul Chimic I. V. Stalin cu 20,7%; Combinatul Chimic nr. 1 cu 16,5%; Combinatul Chimic Karl Marx cu 11,2%.

Problema preţului de cost al îngrăşămintelor în general şi al îngrăşămintelor cu azot în special va fi rezolvată radical prin intrarea în funcţiune a unităţilor de mare capacitate menţionate mai înainte, cînd vom ajunge la nivelul preţurilor mondiale.

Deşi calitatea îngrăşămintelor s-a îmbunătăţit simţitor, mai există unele defecţiuni în această privinţă. De exemplu, nu totdeauna prezintă aceeaşi analiză. Tendinţa este însă ca produsele noastre să aibă calitatea produselor fabricate în ţări cu tradiţie şi tehnică avansată.

Comportarea la depozitare mai îndelungată a îngrăşămintelor nu este ideală, unele loturi se mai aglomerează după o depozitare de 4—5 luni, iar ambalajul folosit nu este destul de rezistent la acţiunea agenţilor fizici şi chimici.

Aceste defecţiuni vor fi înlăturate cu timpul, adică atunci cînd îngrăşămintele vor fi condiţonate şi granulate.

Măsuri pentru dezvoltarea viitoare a industriei de îngrăşăminte

Sprijinul acordat de partid şi guvern industriei îngrăşămintelor a contribuit la dezvoltarea în ritm destul de rapid a industriei noastre de îngrăşăminte. Totuşi, cantităţile produse nu sînt suficiente pentru acoperirea necesităţilor prezente şi mai ales viitoare ale ţării. De asemenea, sortimentul de îngrăşăminte nu este destul de variat, pentru a corespunde marii varietăţi de soluri arabile.

Partidul şi guvernul, în grija lor pentru bună starea poporului muncitor, continuă să acorde cea mai mare atenţie pentru dezvoltarea în perspectivă a industriei noastre de îngrăşăminte. Astfel, din totalul de 17,4 miliarde lei prevăzute în bugetul anului 1959 pentru investiţii în industrie, peste 20% sînt alocate pentru dezvoltarea industriei chimice. Alocaţiile pentru investiţii în industria chimică pe anul 1959 sînt cu 50% mai mari decît cele prevăzute în anul 1958. Din fondurile alocate pentru investiţii o bună parte revine industriei de îngrăşăminte.

Astfel, se prevede intrarea în funcţiune în viitorul apropiat a următoarelor unităţi de fabricare a îngrăşămintelor.

Îngrăşăminte cu fosfor

1. La U.S.A.S., dezvoltarea actualei linii de superfosfat va permite ca în trimestrul I/1960, capacitatea de producţie să se ridice la 37 800 t/an exprimat în substanţă activă. Întreaga producţie va fi granulată.

2. Pînă în 1965 se va dezvolta la Leşul Ursului, pe baza rezervelor mari de minereuri complexe ce s-au găsit acolo, o puternică industrie de metalurgie neferoasă, care va produce şi acid sulfuric. Acidul sulfuric produs aici va fi folosit pe loc la fabricarea superfosfatului concentrat (triplu). Acesta conţine aproximativ 48% P_2O_5 şi este de trei ori mai concentrat decît superfosfatul simplu, care conţine 16—18% P_2O_5.

Instalaţiile planificate pentru construcţie sînt:

a) Secţia I-a de superfosfat concentrat cu o capacitate de 48 000 t/an, exprimat în substanţă activă, intrarea în producţie fiind planificată pentru semestrul II/1963.

b) Secţia a II-a de superfosfat concentrat cu aceeaşi capacitate, intrarea în producţie fiind planificată pentru semestrul II/1964.

3. S-a prevăzut construcţia unei fabrici de termofosfaţi cu 26% P_2O_5 la Uzinele sodice nr. 2, cu o capacitate de 26 000 t/an, exprimat în substanţă activă. Intrarea în funcţiune a acestei unităţi este planificată pentru semestrul I/1965.

Ingrăşăminte cu azot. Industria îngrăşămintelor cu azot va căpăta o mare dezvoltare graţie importanţei ce i se acordă datorită bazei de materie primă existentă — gazul metan.

În afară de secţia de azotat de amoniu cu o capacitate de 100 000 t/an, la Combinatul Chimic nr. 1 şi Combinatul de chimizare a metanului de la Roznov cu o capacitate de 210 000 t/an, a cărui intrare în funcţiune este planificată pentru semestrul I/1961, se mai prevăd în planul de dezvoltare a industriei chimice şi alte obiective industriale.

Ingrăşăminte cu potasiu. Lucrări de cercetări şi explorări geologice pentru identificarea unor zăcăminte cu săruri de potasiu, se fac în cadrul ministerului nostru de cîţiva ani.

Pînă în prezent s-a identificat un zăcămînt în regiunea Tg. Ocna şi sînt indicaţii promiţătoare pentru indentificarea unui alt zăcămînt. În vederea valorificării acestora în planul pe anul 1959, sînt cuprinse următoarele lucrări:

1. Explorări geologice prin lucrări miniere, cum şi explorări prin foraj, sonde şi sondeuze pentru noul zăcămînt.

2. Construcţia unei staţii semiindustriale pentru prepararea minereurilor, în vederea obţinerii sărurilor de potasiu concentrate, cu 40% K_2O.

— Se va începe construirea instalaţiei semiindustriale de 1 500 t/an.

3. În proiectul planului de perspectivă, care este încă în discuţie la C.S.P., se prevede a se realiza următoarele exploatări miniere şi secţii de prelucrare pentru săruri de potasiu:

— secţia I de săruri de potasiu, cu o capacitate de 40 000 t/an, de 40% K_2O şi cu intrarea în funcţiune (producţie) în semestrul II/1963;

— secţia a II-a de săruri de potasiu, cu o capacitate de 40 000 t/an, de 40 % K_2O şi cu intrarea în producţie în semestrul II/1964;

— secţia a III-a de săruri de potasiu, cu o capacitate de 80 000 t/an, de 40% K_2O şi cu intrarea în producţie în semestrul II/1965.

Capacitatea de producţie a uzinelor de îngrăşăminte chimice prevăzute în proiectul planului de perspectivă pentru anul 1965 cuprinde: îngrăşăminte cu fosfor (18% P_2O_5) de 1 030 000 t; îngrăşăminte cu azot (35% N) de 1 100 000 t şi îngrăşăminte cu potasiu (cu 40% K_2O) de 160 000 t.

TABELĂ COMPARATIVĂ ÎNTRE CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE PENTRU ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE, EXPRIMATE ÎN TONE SUBSTANŢĂ ACTIVĂ – PE ANII 1959 şi 1965, PREVĂZUTE ÎN PROIECTUL PLANULUI DE PERSPECTIVĂ

Sortiment	Capacităţi în t/an		Mărirea producţiei în 1965 faţă de 1959 de
	1959	1965	
A. Îngrăşăminte cu fosfor (cu 18% P_2O_5)	43 596	185 400	4,25 ori
B. Îngrăşăminte cu azot (cu 35% azot)	10 178	385 000	37,82 ori
C. Îngrăşăminte cu potasiu (cu 40% K_2O)	—	64 000	Nu se fabrică în 1959
Total	53 774	634 400	11,79 ori

În ce priveşte construcţia noilor combinate şi dezvoltarea unităţilor existente, proiectele prevăd introducerea metodelor avansate de lucru în dezvoltarea fluxului tehnologic, mecanizarea completă, automatizarea cel puţin parţială, dacă nu integrală, asigurarea securităţii şi igienii muncii.

Sortimente de îngrăşăminte în perspectivă

Ingrăşăminte cu azot. Din tabelele arătate, reiese că preocuparea pentru extinderea sortimentului de îngrăşăminte este permanentă.

Folosirea pe scară mare a unor îngrăşăminte ca: ureea, nitrofosul şi sulfatul de amoniu, va fi posibilă într-un viitor foarte apropiat.

Ca sortiment nou de îngrăşămînt cu azot, va trebui luat în considerare şi deci studiat şi experimentat şi azotatul de amoniu neutralizat cu dolomită. Acesta este un îngrăşămînt foarte eficace pentru solurile uşoare nisipoase şi nisipoase—lutoase, care au nevoie şi de magneziu ca îngrăşămînt.

Un alt tip de îngrăşăminte, pentru care din nefericire nu există decît puţină preocupare, sînt îngrăşămintele lichide.

Eficacitatea acestor îngrăşăminte, în comparaţie cu aceea a îngrăşămintelor obişnuite solide, nu mai poate fi — în urma experienţelor din străinătate — discutată.

Uneori chiar îngrăşămintele lichide dau rezultate mai bune din cauză că pun la dispoziţia culturilor mai uşor elementele nutritive de care plantele au nevoie şi pentru că conţin o proporţie mai mare de azot faţă de fosfor şi potasiu (bineînţeles atunci cînd este vorba de îngrăşăminte lichide complexe).

Datorită faptului că producţia de îngrăşăminte cu azot lichide-amoniac lichid sau soluţii amonicale — necesită pentru unitatea de azot produs investiţii considerabil mai mici şi se poate organiza în termene mult mai scurte, ele trebuie folosite pe scară largă în agricultura noastră.

Îngrăşămintele cu azot lichide mai prezintă avantajul că toate lucrările de manipulare şi împrăştiere sînt complet mecanizate.

Încercările pe scară mare din U.R.S.S. în decursul anilor 1957—1958, au confirmat posibilitatea folosirii eficace a acestor îngrăşăminte. Academicianul T u r c i n, într-un articol publicat în revista „Udobrenie i Urajai", consideră că în U.R.S.S., ponderea îngrăşămintelor lichide cu azot se poate ridica la 20% din consumul total de îngrăşăminte cu azot.

Folosirea amoniacului anhidru este mai dificilă din cauza necesităţii cisternelor şi depozitelor regionale rezistente la presiune, cum şi a dispozitivelor speciale pentru incorporare. Apele amoniacale însă, pot fi foarte bine folosite, deoarece avînd o tensiune de vapori scăzută, nu necesită mijloace de transport şi maşini de împrăştiat speciale.

În Uniunea Sovietică se studiază posibilitatea creării unor instalaţii regionale de transformare a amoniacului anhidru în apă amoniacală. În anul 1958 în Uniunea Sovietică au fost îngrăşate cu apă amoniacală peste 244 500 ha.

Deşi sîntem la capitolul îngrăşăminte lichide cu azot, este cazul să ne ocupăm aici şi de îngrăşămintele lichide complexe, pentru a epuiza capitolul.

În S.U.A., unde folosirea îngrăşămintelor lichide simple şi complexe a luat o mare extindere, se estimează că o fabrică de îngrăşăminte lichide complexe cu o capacitate de 3 000—5 000 t/an cere în general investiţii de aproximativ 50 000 dolari. Aceste investiţii depind de felul cum lucrează fabrica — continuu sau discontinuu — de sorturile de îngrăşăminte pe care le fabrică, de felul cum este utilată cu aparatură şi instrumente de măsură şi control şi, în sfîrşit, de timpul cît lucrează în decursul anului (cîte luni pe an). Capacitatea de producţie a fabricilor de îngrăşăminte complexe solide (de care ne vom ocupa mai departe) este, de obicei, de cîteva ori mai mare decît aceea a fabricilor de îngrăşăminte lichide, pentru ca investiţia să fie rentabilă.

Investiţiile aproximativ necesare pentru fabrici de capacitate medie sînt:

Capacitate	*Investiţii* (dolari)		
Îngrăşăminte:	solide		lichide
5 000t	100 000	—	30 000
25 000t	250 000	(negranulate)	50 000
	350 000	(granulate)	
40 000t	300 000	(negranulate)	75 000
	450 000	(granulate)	

Dacă se iau în considerație numai investițiile referitoare la mijloacele de bază și auxiliare din fabrica respectivă, atunci investițiile pentru o fabrică de îngrășăminte solide sînt de 3-5 ori mai mari decît pentru o fabrică de îngrășăminte lichide de aceeași capacitate. Acest avantaj se reduce considerabil dacă se includ și investițiile necesare pentru distribuirea îngrășămintelor lichide, ajungînd de 1,75 ori mai mic decît la îngrășămintele solide.

Ca materii prime pentru fabricarea îngrășămintelor lichide complexe, sînt necesare : amoniac anhidru sau soluție, uree, acid fosforic și săruri de potasiu.

În ceea ce privește costul materiilor prime, prețul azotatului și potasiului nu defavorizează pe unul sau altul din cele două tipuri de îngrășăminte (complexe solide și complexe lichide).

Ceea ce înclină balanța în defavoarea îngrășămintelor lichide este prețul acidului fosforic, care este cu peste 75% (în S.U.A.) mai ridicat decît la orice altă sursă de fosfor, cum ar fi de exemplu superfosfații.

Factorul critic, constituind marele inconvenient al îngrășămintelor lichide și care frînează extinderea folosirii lor, este volumul de investiții necesare pentru depozitarea și distribuirea lor.

După calculul unei mari fabrici de îngrășăminte lichide, investițiile necesare pentru depozitarea unei tone se ridică la 10 dolari, pe cînd depozitarea unei tone de îngrășămînt solid necesită numai 4 dolari.

Un alt aspect al folosirii îngrășămintelor lichide este costul transportului lor pînă la locul de consum. Transportul îngrășămintelor lichide la distanțe mai mari de 80—100 km nu este economic. Din datele statistice mondiale reiese că folosirea îngrășămintelor lichide ia o extindere din ce în ce mai mare, atît în Uniunea Sovietică cît și în alte țări cu agricultură dezvoltată (în S.U.A. s-au consumat în 1957 peste 400 000 t amoniac anhidru și aproximativ 350 000 t ape amoniacale).

Pentru țara noastră este de dorit ca forurile competente într-o colaborare pe care o dorim cît mai strînsă și mai fructuoasă, să întocmească un calcul tehnico-economic și să pornească cercetări de laborator și teren pentru a stabili dacă și în ce măsură este convenabil să folosim și noi îngrășămintele lichide simple și complexe.

Ingrășăminte complexe solide. Acest tip de îngrășămînt, foarte eficace și avantajos din toate punctele de vedere, este folosit puțin la noi și acolo unde este folosit se obține prin amestec în condiții primitive, care nu asigură nici uniformitatea produsului și nici economicitatea operației.

Avantajele folosirii îngrășămintelor complexe triple și eventual conținînd și alte elemente nutritive decît N, P, K, sînt :

— eficacitatea asigurată egală și uneori superioară cu aceea a îngrășămintelor simple :

— prezintă proprietăți fizico-mecanice superioare, ceea ce ușurează manipularea, transportul și depozitarea lor ;

— economicitate, atît din punct de vedere al transportului cît și mai ales al încorporării lor în sol, deoarece ele dau culturilor toate cele trei elemente nutritive principale de care au nevoie, într-o singură operație. Marea diversitate a solurilor noastre arabile indică și o mare varietate de sorturi de îngrășăminte complexe.

Din datele din literatură și din experiența altor țări, reiese totuși că un sortiment de 10—12 tipuri este suficient.

Aici trebuie tratată și problema îngrășămintelor cu microelemente care va intra în utilizare din ce în ce mai mult în practica noastră. Avem șlamuri de bor, zguri de mangan, cupru, zinc etc. În colaborare cu institutele de cercetări și pe cîmpurile de experiențe, să se înceapă în mod sistematic utilizarea acestor elemente pentru a intra în practica noastră industrială și aplicare, astfel ca încă din acest an să avem rezultatele ce se obțin și linia de dezvoltare în industria chimică.

Pentru a putea stabili judicios sortimentul de îngrășăminte pe care să-l fabrice industria noastră chimică, este imperios necesar să se facă repede și corect cartarea terenurilor agricole. Aceasta va permite, totodată, și folosirea rațională a îngrășămintelor.

Depozitarea

În problema depozitării îngrășămintelor, Ministerul Petrolului și Chimiei are o părere bine stabilită pe care a susținut-o la Consfătuirea de acum doi ani și pe care și-a menținut-o.

Această părere este că sarcina depozitării îngrășămintelor revine organizațiilor agricole de distribuire și consum.

Dată fiind producția masivă zilnică a fabricilor de îngrășăminte — 300 - 320 t/zi — nu este posibil să se construiască la fabricile producătoare depozite mai mari de 3 000—4 500 t, capabile adică să cuprindă producția pe 10—15 zile maximum, atît din cauza costului acestor depozite, cît și din lipsă de spațiu.

Dificultatea este și mai mare atunci cînd este vorba de superfosfat, care necesită două depozite, unul pentru maturizarea lui și celălalt pentru marfa finită.

De aceea se impune crearea unor depozite regionale-tip bine studiate și corespunzătoare necesităților locale.

În U.R.S.S. încă din 10 decembrie 1956, Consiliul de Miniștri a emis o hotărîre prin care Ministerul Agriculturii U.R.S.S. și consiliile de Miniștri ale Republicilor Unionale sînt obligate să aloce în anii 1957—1960, 2% din veniturile Direcției Generale a Aprovizionării Agriculturii, pentru construcția și utilarea bazelor și depozitelor de îngrășăminte.

Prin această hotărîre se preconizează construcția unor depozite pentru îngrășăminte, chiar și la unele sovhozuri și colhozuri mai mari.

*

În încheiere, Ministerul Petrolului și Chimiei propune să fie incluse, în rezoluția consfătuirii, următoarele deziderate :

1. Să se constituie un colectiv de lucru operativ format din cinci tovarăși, doi de la chimie și doi de la agricultură, sub conducerea unui tovarăș de la M.A.S. cu gradul de ministru adjunct au secretar peneral, care să discute problemele comune agriculturii și chimiei și să le supună celor două conduceri.

2. În vederea desfășurării unei propagande eficace, cele două ministere să colaboreze la elaborarea unor instrucțiuni sau agende comune, care să cuprindă date tehnice referitoare la îngrășăminte și insectofungicide(caracteristici, analiză, mod de întrebuințare, sporuri de recoltă ce se pot obține etc.).

Instrucțiunile să fie revăzute și completate la fiecare doi ani. De asemenea, este necesară alcătuirea unui îndrumător practic elaborat prin aceeași colaborare.

3. În revistele de specialitate de chimie și agricultură să existe rubrici speciale, care să se ocupe de problemele agrochimiei, îmbunătățindu-se astfel informarea reciprocă.

4. Schimbul de publicații cu noutăți să se facă mai intens în vederea aceleiași informări reciproce.

5. Cercurile ASIT pentru chimie și agricultură, atît centrale cît și locale, să colaboreze mai strîns.

6. În regiunile mari agricole, colectivizate, să se organizeze periodic de către M.A.S. consfătuiri comune locale la cîte o gospodărie de stat.

7. În cursul anului 1959, grupul de ingineri și muncitori din industria îngrășămintelor să viziteze gospodăriile de stat sau colective învecinate, iar oamenii muncii din agricultură să viziteze industriile.

8. La ședințele de referate anuale ținute la combinatele de îngrășăminte să fie invitați și tovarăși de la agricultură.

9. La sfîrșitul fiecărei campanii agricole să se întocmească un referat comun privind rezultatele agrochimice obținute în campania respectivă.

*

În lumina sarcinilor trasate de tov. Gh. Gheorghiu-Dej, în expunerea sa din 26—28 noiembrie 1958 și a hotărîrilor Consfătuirii de la Constanța, conducerea Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și oamenii muncii din industria îngrășămintelor vor depune toate eforturile pentru înfăptuirea la termen și chiar înainte de termen a lucrărilor prevăzute pentru anul 1959 și în planul de perspectivă și pentru a da produse de bună calitate și în sortimente corespunzătoare nevoilor agriculturii noastre.

Sîntem ferm convinși că forurile conducătoare ale Ministerului Agriculturii și Silviculturii și oamenii muncii din

agricultură, vor depune aceleaşi eforturi patriotice pentru îndeplinirea sarcinilor trasate de partidul nostru în vederea propăşirii agriculturii noastre.

Rolul acestei consfătuirii este ca mergînd pe linia trasată prin Consfătuirea de la Constanţa, din acest an, şi pe sarcinile trasate de Plenara C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958 să analizăm împreună, producătorii şi consumatorii, probleme legate de măsurile ce trebuie luate pentru a duce la îndeplinirea acestei sarcini. Problemele îngrăşămintelor menite să conducă la obţinerea unei agrotehnici avansate şi obţinerea de recolte bogate. Va trebui ca, plecînd din această consfătuire, să avem întocmit un plan de măsuri suficient de bine întocmit, urmărit şi îndrumat pentru ca el să-şi atingă scopul.

Ministerul nostru face consfătuirii o serie de recomandări pe linie organizatorică pe care să le ia în discuţie, să le completeze şi să le modifice după cum va fi nevoie, pentru a folosi la întocmirea rezoluţiei consfătuirii noastre, şi care împreună cu măsurile operative în producţie şi în lucrările noastre de investiţii în viitor, să facă în perioada următoare de activitate comună un pas înainte.

Uniţi sub steagul Partidului şi înflăcăraţi de un patriotism fierbinte, oamenii muncii din chimie şi agricultură vor învinge greutăţile ce le vor sta în cale şi vor contribui la înflorirea patriei noastre şi la ridicarea nivelului de trai al poporului muncitor.

REALIZĂRI IN FOLOSIREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE

Ing. M. Stancu
Adjunct al Ministrului Agriculturii şi Silviculturii

Trecerea agriculturii noastre pe baze socialiste comportă nu numai schimbarea relaţiilor de producţie, ci şi a mijloacelor de producţie, agricultura socialistă presupunînd o serie întreagă de mijloace moderne de muncă, între care mecanizarea şi chimizarea ocupă primul loc.

În sensul celor de mai sus se tratează, în special, rezultatele obţinute prin aplicarea îngrăşămintelor minerale, subliniindu-se faptul plafonării recoltelor la noi în ţară la un nivel scăzut sub regimul burghezo-moşieresc, cînd, pe întreaga ţară se foloseau numai 11 000 t îngrăşăminte minerale (1938). În comparaţie cu această cifră, cantităţile de îngrăşăminte minerale produse pentru prima dată la noi în ţară, şi folosite actualmente, cresc an de an, fiind planificată pentru anul 1959 o cantitate de circa 28 ori mai mare. Dar, chiar faţă de această creştere vertiginoasă, producţia de îngrăşăminte minerale de la noi din ţară acoperă, în viitorul apropiat, numai 10% din necesarul mereu crescînd al agriculturii.

Referindu-se la suprafeţele îngrăşate, acestea marchează creşteri apreciabile, suprafaţa tratată cu îngrăşăminte minerale fiind de 2,17 ori mai mare în anul 1959, faţă de anul 1957.

În anii 1957—1958, sortimentele de îngrăşăminte minerale au fost constituite din circa 60% îngrăşăminte fosfatice, 30—33% îngrăşăminte cu azot şi 5—9% îngrăşăminte cu potasiu, cea mai mare parte fiind folosite în unităţile agricole de stat (75% din îngrăşămintele fosfatice, 50% din îngrăşămintele cu azot şi 35% din cele cu potasiu). De asemenea, cantităţi importante au fost folosite de unităţile cooperatiste ale agriculturii.

Rezultatele obţinute prin folosirea îngrăşămintelor minerale au fost constatate prin sporurile de producţie obţinute în unităţile agricole socialiste şi pe cîmpurile experimentale ale staţiunilor de cercetări, acestea variind în raport cu regiunea, felul solului şi plantele cărora li se aplică îngrăşămintele. În acest sens, se prezintă următoarele rezultate:

1. În regiunea Timişoara, s-a obţinut în anul 1957, pe o suprafaţă de 109 ha, prin aplicarea îngrăşămintelor şi a celorlalte reguli agrotehnice, o recoltă medie de 5 020 kg grîu la hectar.

2. Faţă de o producţie medie de 13 000 kg/ha rădăcini de sfeclă de zahăr, s-a obţinut prin aplicarea îngrăşămintelor minerale în timpul vegetaţiei ($N_{60} : P_{30} : K_{60}$), în regiunea Cluj, o sporire a producţiei cu 10 038 kg/ha, în regiunea Timişoara o creştere a recoltei cu 9 366 kg/ha, în regiunea Oradea o producţie medie de 39 719 kg/ha, pe o suprafaţă de 63 ha, iar în raionul Arad, o producţie medie de 35 100 kg/ha, pe o suprafaţă de 25 ha.

3. Actualmente producţia medie de seminţe de floarea-soarelui este încă foarte scăzută faţă de posibilităţile reale, variind în anul 1957 de la 840 kg/ha, în sectorul individual, la 1 010 kg/ha în gospodăriile agricole de stat. Prin folosirea a 265 kg/ha superfosfat, incorporat toamna cu arătura de bază, s-a obţinut în regiunea Constanţa o creştere a producţiei cu 430 kg/ha.

4. Aplicarea îngrăşămintelor minerale pe terenuri cultivate cu grîu a dus, în anul 1958, în regiunea Bucureşti, la o producţie medie de 1 975 kg/ha, în comparaţie cu terenurile neîngrăşate, unde producţia de grîu a fost de numai 1 550 kg/ha, iar în regiunea Timişoara s-a obţinut, pe o suprafaţă de 1 200 ha, o producţie de 2 100 kg/ha, în comparaţie cu 1 500 kg/ha pe o suprafaţă de 640 ha neîngrăşată.

5. În regiunea Bucureşti, prin aplicarea a 200 kg superfosfat şi 100 kg azotat de amoniu la hectar, s-a obţinut o recoltă medie de 2 900 kg/ha boabe de porumb, în comparaţie cu producţia de 2 080 kg/ha obţinută pe suprafeţele neîngrăşate.

6. În zona de stepă, la cultura grîului, superfosfatul granulat s-a dovedit mai eficient decît sortimentul pulverulent.

7. Pe terenul experimental al Institutului Agronomic din Timişoara, din raionul Caransebeş, prin aplicarea la ha a 10 t var, 20 t gunoi de grajd şi a unei îngrăşări moderate cu îngrăşăminte minerale (50 kg azotat de amoniu, 50 kg superfosfat şi 50 kg sare potasică) s-a obţinut un spor de producţie de 1 954 kg grîu la hectar, concomitent cu o scădere a preţului de cost cu 50%.

8. Acelaşi institut, pe acelaşi sol, a obţinut prin aplicarea la ha a 1 t var, 10 t gunoi de grajd, 200 kg azotat de amoniu, 200 kg superfosfat şi 200 kg sare potasică, un spor de 1 137 kg grîu la hectar.

9. De asemenea, prin îngrăşarea unor soluri aluvionare podzolice, cu 33 kg N_2, 24 kg P_2O_5 şi 19 kg K_2O, s-a obţinut un spor la culturile de sfeclă de zahăr de 17 961 kg/ha rădăcini, respectiv 2 922 kg/ha zahăr.

10. Tot la culturile de sfeclă de zahăr irigate, Institutul Agronomic din Bucureşti a obţinut sporuri de 23—32%, folosind doze de 60 kg N_2 + 36 kg P_2O_5 + 80 K_2O la hectar.

11. Datele experimentale din sectorul vitipomicol arată sporuri de recoltă substanţiale. Astfel:

a) În regiunea Drăgăşani, prin aplicarea a 100 kg N_2, 150 kg P_2O_5 şi 50 kg K_2O la hectar, s-a obţinut un spor de 2 050 kg/ha struguri.

b) În regiunea Odobeşti, pe un sol foarte bogat, prin aplicarea a 150 kg N_2, 250 kg P_2O_5 şi 150 kg K_2O, s-a obţinut un spor de 3 450 kg/ha struguri.

c) În regiunea Valea Călugărească, aplicîndu-se 120 kg N_2, 180 kg P_2O_5 şi 120 kg K_2O la hectar, la care s-au mai adăugat şi 40 t/ha gunoi de grajd, s-a obţinut un spor de producţie de 2 200 kg/ha struguri.

d) În regiunea Hunedoara, aplicîndu-se 120 kg N_2, 100 kg P_2O_5, 80 kg K_2O şi 5 t gunoi de grajd la hectar, s-a obţinut un spor de producţie de 9 800 kg/ha prune, faţă de martorul neîngrăşat.

e) În livezile de meri, prin aplicarea la rădăcina pomului a 3 kg superfosfat, 2 kg sare potasică şi 1,5—2,5 kg azotat de amoniu, s-au obţinut sporuri de producţie de 4 500—9 000 kg/ha.

f) Folosind aceleaşi doze de îngrăşăminte, în regiunea Piteşti s-au obţinut în anul 1957 producţii de mere ce au variat între 5 600 — 11 200 kg/ha şi 7 370 kg/ha prune.

12. În sectorul legumicol, aplicarea îngrăşămintelor minerale a condus la sporuri substanţiale de recoltă. Astfel:

a) În regiunea Buzău, aplicîndu-se la cultura tomatelor (soiul Pritchord) 65 kg N_2, 120 kg P_2O_5, 75 kg K_2O şi 10 t gunoi de grajd la hectar, producţia obţinută s-a ridicat în anul 1958 la 71 529 kg/ha.

b) În regiunea Bucureşti s-a obţinut un spor de producţie de 33% la culturile de tomate (acelaşi soi) prin aplicarea la hectar a 10 t gunoi de grajd, compostat cu 350 kg superfosfat ca îngrăşămînt de bază şi aplicarea suplimentară a 65 kg N_2, 75 kg P_2O_5 şi 75 kg K_2O.

c) La cultura ardeiului gras (linia 111 B) s-au obţinut sporuri de recoltă de 50 % prin aplicarea a 40 t/ha gunoi de grajd ca îngrăşămînt de bază şi suplimentarea cu 44 kg N_2, 57 kg P_2O_5 şi 80 kg K_2O.

*

În continuare se scot în evidenţă o serie de deficienţe şi greutăţi ce apar în noua operă de chimizare şi aplicare a îngrăşămintelor în R.P.R. şi, în acest sens, se recomandă:

— fără a neglija folosirea gunoiului de grajd şi a celorlalte îngrăşăminte organice, aplicarea îngrăşămintelor minerale trebuie să constituie, pentru unităţile agricole socialiste, unul din principalele mijloace de sporire a producţiei;

— aplicarea îngrăşămintelor minerale trebuie făcută în mod diferenţiat, ţinîndu-se seama de condiţiile de sol, de plantă şi de experienţa cîştigată în acest domeniu pînă în prezent;

— trebuie eliminată risipa de îngrăşăminte, prin înlocuirea metodelor şablon de folosire a lor;

— este necesar ca întreprinderile producătoare de îngrăşăminte să livreze produse de calitate şi la un preţ de cost cît mai scăzut;

— pentru eliminarea pierderilor de îngrăşăminte este necesar ca industria constructoare de maşini să producă agregate cu maximum de eficacitate în răspîndirea acestora;

— se impune mărirea sortimentului de îngrăşăminte, insecto-fungicide şi raticide, care să corespundă celor mai variate cerinţe ale ţării noastre;

— unităţile producătoare şi consumatoare de îngrăşăminte trebuie să rezolve neîntîrziat problema ambalării şi păstrării îngrăşămintelor, pentru a se evita pierderile provenite din această cauză;

— introducerea şi folosirea îngrăşămintelor trebuie să se facă neîntîrziat, prin pregătirea unui număr cît mai mare de specialişti şi prin propagandă activă pe teren.

DIN REALIZĂRILE AGROCHIMIEI SOVIETICE

Prof. ing. D. Davidescu

Ca cea mai veche dintre preocupările omului, agricultura, rezolvă şi astăzi cele mai importante probleme de producţie, pe baza observaţiilor acumulate în procesul muncii conştiente, pe baza cunoştinţelor practice, explicate, generalizate şi dezvoltate de ştiinţă.

Una din cele mai importante intervenţii ale ştiinţei în rezolvarea problemelor practice ale producţiei agricole trebuie considerată dezvoltarea cunoştinţelor de sporire a recoltelor prin folosirea îngrăşămintelor.

Agrochimia a luat naştere din activitatea practică, pe care, de altfel, o reflectă la tot pasul şi pe care o influenţează în mod activ. Faptul că s-a desprins din nevoile practicii, demonstrează şi caracterul ei activ şi transformator. Aceasta a determinat şi marea importanţă pe care regimul socialist a acordat-o şi o acordă dezvoltării agrochimiei.

Agrochimia sovietică s-a creat în spiritul luptei grele şi nobile pentru triumful progresului, din care cauză ea ocupă în evoluţia ştiinţei mondiale un loc de frunte. Acest proces creator a avut strălucite tradiţii ale ştiinţei ruse prerevoluţionare, pe care ştiinţa sovietică le-a dezvoltat, făcînd din ea o avangardă a agrochimiei mondiale. Aşa a fost M. B. Lomonosov, care a enunţat o serie de idei privitoare la geneza solului şi la nutriţia plantelor, sau D. I. Mendeleev care a organizat şi efectuat experienţe geografice cu îngrăşăminte. Alţi reprezentanţi de seamă au mai fost: A. M. Enghelhart, A. I. Zaichevici, P. S. Kosovici, D. N. Prianişnikov, K. K. Gedroiţ, ale căror cercetări — cu toate condiţiile nefavorabile de sub regimul ţarist pentru dezvoltarea ştiinţei — au depăşit de multe ori nivelul ştiinţei de peste hotarele Rusiei.

După Revoluţia din Octombrie, Partidul Comunist a acordat o mare atenţie problemelor de chimizare a agriculturii. Însuşi Lenin, apreciind gradul de intensificare a agriculturii, spunea: *„Datele privitoare la cheltuielile pentru îngrăşăminte şi cele privitoare la costul uneltelor şi al maşinilor servesc ca cea mai fidelă expresie statistică a gradului de intensificare a agriculturii"*.

De la 120 000 t îngrăşăminte chimice, cît era producţia în anul 1913, s-a ajuns în 1956 la 10 906 000 t îngrăşăminte, pentru ca în 1960 să se ajungă la 19 600 000 t.

Producţia de insecto-fungicide a fost în 1956 de 400 000 t, adică de 1 000 de ori mai mult decît în anul 1913.

Transformarea socialistă a agriculturii a asigurat condiţii prielnice pentru folosirea largă a îngrăşămintelor şi a insecto-fungicidelor.

În acelaşi timp, în Uniunea Sovietică au luat fiinţă numeroase instituţii ştiinţifice, care au cercetat şi continuă să cerceteze problemele legate de tehnologia şi de aplicarea substanţelor chimice în agricultură, cum sînt: Institutul unional de cercetări ştiinţifice pentru îngrăşăminte şi agropedologie (VIUAA) de pe lîngă Academia de Agricultură, Institutul pentru îngrăşăminte şi insecto-fungicide (NIUIF) de pe lîngă Ministerul Industriei Chimice, şi altele, în total peste 40 de instituţii experimentale în toată Uniunea Sovietică.

Fondatorul şi conducătorul şcolii sovietice de agrochimişti a fost academicianul D. N. Prianişnikov. Un rol însemnat l-a avut şi K. K. Gedroiţ. Sub conducerea acestora, s-a format un grup de eminenţi agrochimişti, ca: V. Butkevici, I. G. Dikusar, F. V. Turcin, A. L. Karsanov, A. M. Kuzin, M. K. Domontovici, P. A. Jeleznov, I. E. Ratner, I. I. Kolosov, V. M. Klecikovski, P. A. Vlasiur, P. V. Peterbugski ş.a.

Activitatea agrochimiştilor sovietici este vastă, multilaterală şi complexă şi este foarte greu ca ea să poată fi sintetizată într-un spaţiu aşa de restrîns. Totuşi, pentru a scoate în evidenţă contribuţia agrochimiştilor sovietici la dezvoltarea acestei ştiinţe, vom încerca să trecem în revistă cîteva dintre realizările lor.

D. N. Prianişnikov a sezisat cel dintîi particularităţile asemănătoare în metabolismul substanţelor cu azot, la plante şi animale. El a stabilit, încă de la începutul activităţii sale, că sinteza protidelor începe de la amoniac şi se termină, prin degradare, tot cu amoniac. Prin cercetările sale privitoare la transformările substanţelor protidice în procesul germinării, a ajuns la concluzia că amoniacul care rezultă în urma degradării protidelor, poate fi din nou folosit de plante la un alt proces de sinteză şi, ca atare, nu există nici un motiv să se creadă că amoniacul pe care planta l-ar lua din afară nu poate fi folosit direct în această formă. Pe baza acestor cercetări s-a stabilit, contrar părerilor existente pînă atunci, egala importanţă în nutriţia plantelor atît a formelor amoniacale, cît şi a celor nitrice, condiţiile unei mai bune utilizări a unei forme sau alta depinzînd de specie, de vîrsta plantei, de reacţia solului, de aprovizionarea plantei cu hidraţi

de carbon, de prezența în sol a diferiților anioni și cationi etc.

Lucrările teoretice asupra nutriției plantelor cu azot nitric și amoniacal au avut o mare importanță pentru dezvoltarea industriei cu azot și pentru folosirea îngrășămintelor cu azot amoniacal.

Studiul rolului azotului în viața plantelor este continuat și în prezent de urmașii lui P r i a n i ș n i k o v. Astfel, unul dintre elevii săi — F. V. T u r c i n — a dovedit, prin cercetările întreprinse cu atomi marcați ($_7N^{15}$) că transformările și reînnoirea substanțelor azotate în plante se produc mult mai rapid decît se presupunea înainte. Astfel, la numai 15 minute de la aplicarea azotului în soluția nutritivă a plantei, acesta a fost găsit în rădăcină, în componența aminoacizilor, iar după șase ore în compoziția protidelor și a clorofilei. La aplicarea suplimentară a îngrășămintelor minerale cu azot, după 24 de ore de la aplicare — în condițiile satisfacerii și ale celorlalte necesități biologice ale plantelor — azotul trece în plante în cantități foarte mari, cu toate că, în aceeași perioadă, cantitatea totală a substanțelor protidice rămîne oarecum la același nivel. După 48 de ore, se constată că azotul dat ca îngrășămînt a participat la reînnoirea protidelor, în proporție de 50%. Această reînnoire a protidelor este mai intensă la plantele tinere, la care, în timp de 36—50 de ore, se reînnoiește aproape jumătate din substanțele proteice, reînnoire care la animale are loc abia în 17—80 de zile.

O dată cu reînnoirea protidelor, se produce și reînnoirea clorofilei. La organismele vegetale, aceste procese de reînnoire a substanțelor cu azot se produc în strînsă legătură cu fotosinteza și se opresc complet la întuneric, fără ca la întuneric să se oprească și sinteza aminoacizilor care are loc, doar cu o intensitate mai mică.

Altă serie de cercetări făcute cu izotopul stabil $_7N^{15}$ a arătat că azotul din îngrășămintele amoniacale este folosit în întregime la sinteza aminoacizilor direct în rădăcină.

În frunze, aminoacizii care s-au format pe seama azotului amoniacal vin direct din rădăcină după circa două ore de la asimilare și sînt utilizați ulterior pentru sinteza protidelor.

În rădăcină, primii aminoacizi formați sînt cei monocarboxilici, cum este alamina, și după aceea — în cantități mai mici — aminoacizii bicarboxilici, ca acidul glutamic și acidul asparaginic. Diaminoacizii și aminoacizii aromatici se sintetizează mult mai tîrziu, mai ales în frunze.

În urma lucrărilor lui A. A. S m u k, s-a dovedit că sinteza nicotinei în plantele de tutun nu are loc în frunze, ci în rădăcini, de unde apoi migrează în frunze.

Datorită lucrărilor savanților sovietici (A. A. S m u k, D. A. S a b i n i n, M. G. P o t a p o v și F. V. T u r c i n) rădăcinile plantelor nu mai sînt considerate astăzi ca simple organe de absorbție a elementelor nutritive și a apei, ci organe în care au loc procese de sinteză a unor substanțe complexe.

Interesante sînt și rezultatele la care s-a ajuns privitor la fixarea azotului din atmosferă, de către bacteriile simbiotice care trăiesc pe rădăcinile plantelor leguminoase.

Cercetările făcute cu izotopul $_7N^{15}$ au arătat că la lucernă, după 12—48 de ore, azotul marcat din aer se găsea în cantitatea cea mai mare în sucul celular al țesuturilor nodozităților, în timp ce în corpul bacteriilor, fie că lipsea complet, fie că era prezent în cantitate foarte mică, putînd fi pus în evidență în cantități determinabile abia după 90 de ore de la aplicare. Rezultă, așadar, că fixarea azotului molecular din atmosferă nu se face în corpul bacteriilor, ci în țesuturile nodozităților, bacteriile, printr-un sistem fermentativ, avînd un rol doar în formarea acestor țesuturi ale nodozităților. În urma cercetărilor efectuate cu $_7N^{15}$, s-a constatat că între compușii azotați care iau naștere în sucul celular al țesuturilor, cea mai mare parte revine asparaginei.

Multă vreme s-a considerat că nutriția prin rădăcini are loc numai pentru substanțele minerale solubile în apă, nutriția aeriană prin frunze rezumîndu-se la asimilarea bioxidului de carbon.

A. L. K u r s a n o v, A. M. K u z i n și alții au stabilit că planta poate să ia bioxidul de carbon și prin rădăcini, iar M. K. D o m o n t o v i c i, P. A. J e l e z n o v și alții au stabilit, încă din 1930, că nutriția minerală poate avea loc și prin frunze.

Folosind metoda atomilor marcați, A. V. P e t e r b u r g s k i și alții au putut stabili viteza de pătrundere în plantă a diferitelor substanțe nutritive, folosite ca îngrășăminte.

Astfel, prin stropirea frunzelor cu o soluție care conține izotopul fosforului $_{15}P^{32}$ s-a constatat că — după cîteva minute — acesta pătrunsese într-o parte din frunze, de unde se deplasa apoi în restul frunzelor, în tulpini și în celelalte organe. Dacă fosforul circulă destul de repede cînd se aplică pe frunze, extraradicular, în schimb calciul ($_{20}Ca^{45}$) aproape că nu se deplasează.

De multe ori se vorbește despre îngrășarea solului, deși pe același sol plantele de cultură răspund în mod diferit la aplicarea îngrășămintelor, ceea ce ne îndreptățește să vorbim mai curînd de îngrășarea plantelor în raport cu condițiile de sol. În elucidarea acestei probleme, savanții sovietici V. F. K u p r e v i c i și N. A. K r a s i l n i c o v, studiind peste 20 de specii de diferite plante, au stabilit că plantele superioare elimină în mediul înconjurător o serie de fermenți, ca: amilaza, ureaza, invertaza, celulaza, lipaza și alții, cu ajutorul cărora influențează în mod activ asupra mediului înconjurător și, mai ales, asupra proceselor de trecere a unor substanțe în compuși ușor asimilabili. Aceasta explică în parte de ce, pe același sol, eficiența îngrășămintelor se schimbă de la o plantă la alta și de ce trebuie să se aplice un sistem diferențiat de îngrășare de la o plantă la alta.

În explicarea lipsei de eficiență sau a unei eficiențe mici a îngrășămintelor, o contribuție de seamă au adus-o cercetările agrochimiștilor sovietici, ca V. V. B u t k e v i c i și alții, privitoare la antagonismul ionilor. În soluția solului, ca și în sucul celular al plantelor, se găsesc mulți ioni în stare liberă sau slab legați. Cînd se găsesc în cantitate prea mare, pot avea o acțiune toxică asupra plantelor. Fără a se micșora concentrația, această acțiune toxică se diminuează mult dacă, concomitent, există prezenți diferiți alți ioni. Așa, de exemplu, acțiunea toxică a sărurilor de potasiu se micșorează dacă există prezent, în cantități mici, calciul. De asemenea, acțiunea toxică a dozelor mari de îngrășăminte azotate, fosfatice și potasice se micșorează sau se anihilează complet dacă există prezent, în cantități mici, cuprul. În plante, ionii liberi care au aceeași sarcină se frînează reciproc, iar cei ce au sarcini diferite, dimpotrivă accelerează desorbția lor din plantă.

Pentru obținerea de recolte mari, este nevoie ca — în cursul perioadei de vegetație — să se schimbe raportul dintre elementele nutritive, corespunzător cu fazele de vegetație și concentrația acestora în soluția nutritivă sau în soluția solului.

Cercetările privitoare la rolul fiziologic al elementelor care intră în alcătuirea îngrășămintelor (NH_4, NO_3, PO_4, K, Cl, SO_4, Ca etc.) au permis să se aleagă formele cele mai potrivite de îngrășăminte.

Cercetările lui N. S. A v d o n i n, A. I. D u s e c i k i n, I. V. I a k u ș k i n, B. A. C i j o v și alții au stabilit că, în prima perioadă a vieții plantelor și, mai ales, în faza de germinare, acestea sînt sensibile la concentrația mărită a soluției solului și, deci, a unor doze mari de îngrășăminte în zona patului germinator.

Lucrările cercetătorilor sovietici privitoare la particularitățile de nutriție ale diferitelor plante, în perioadele critice ale nutriției, la perioadele de eficiență maximă și la perioadele de consum maxim, au servit ca bază teoretică pentru elaborarea metodei îngrășării suplimentare în cursul perioadei de vegetație la grîu, sfeclă, bumbac, legume și alte culturi.

Pe lîngă sporirea cantitativă a producției prin îngrășăminte, mai trebuie să se urmărească și schimbările calitative ale acesteia, și anume, dacă au loc și în ce măsură, întrucît folosirea îngrășămintelor în mod necorespunzător poate avea o influență defavorabilă asupra calității recoltei.

Lucrările lui A. D. S a b i n i n și G o l o v k a au arătat dependența fotosintezei de îngrășăminte azotate și potasice, care o intensifică. Lucrări valoroase privitor la proprietățile diferitelor forme de îngrășămintele minerale și la condițiile de folosire au fost efectuate de P. A. B a r a n o v, V. V. B u t k e v i c i, A. V. V l a d i m i r o v și A. S. C e r n a v i n.

Cînd îngrășămintele se utilizează în raport cu cerințele plantelor (și în condițiile de sol), se obțin recolte superioare din punct de vedere calitativ. Prin folosirea îngrășămintelor

cu azot, se sporește conținutul de substanțe proteice și se micșorează conținutul de celuloză. Îngrășămintele fosfatice fac să crească conținutul în vitamine și proteine. Insuficiența aprovizionării cu fosfor duce la scăderea conținutului de caroten. Prin folosirea în alimentația animalelor a unor furaje de calitate, crește conținutul laptelui în triptofan, lizină, leucină.

Importante sînt realizările colaboratorilor Institutului Unional de îngrășăminte și agropedologie (VIUAA), înființat în 1931, sub conducerea acad. D. N. Prianișnikov și a prof. A. N. Lebedeanțev. În peste 300 de stațiuni experimentale aflate în diferite condiții pedoclimatice, s-a studiat — după un program coordonat — eficiența îngrășămintelor la diferite plante și în diferite regiuni.

Tot acestui institut i-a revenit sarcina cercetării a 25 milioane hectare, în scopul elaborării măsurilor pentru chimizarea agriculturii, lucrări efectuate cu succes de I. S. Lupinovici, G. A. Franțeson, S. M. Iarkov și N. L. Blagovidov, care s-au ocupat de aspectele pedologice și de I. I. Samoilov, N. A. Sapojnikov, N. G. Gutin și A. I. Potasev, care au condus experiențele de cîmp.

În urma acestor cercetări, s-a stabilit o anumită regularitate a eficienței îngrășămintelor în raport cu condițiile de sol și climă. La culturile de grîu, cartofi și in, s-a constatat că — pe aceleași grupe de sol — eficiența scade de la apus spre răsărit. S-a mai constatat, de asemenea, că eficiența îngrășămintelor azotate și potasice se intensifică cu cît solurile sînt mai ușoare. S-a determinat cartograma acidității solurilor și s-au stabilit zonele care urmează a fi tratate cu var, ca și raionarea îngrășămintelor.

Valoroase lucrări privind studiul eficienței îngrășămintelor minerale s-au efectuat la stațiunile Dolghi — Prud, Liubereț și Solikamsk, ale NIUIF-ului.

U.R.S.S. dispune de cele mai mari zăcăminte naturale de apatită, fosforiți și săruri potasice.

În privința folosirii directe a făinii de fosforiți, s-au făcut în U.R.S.S. cele mai vaste și complete cercetări, în urma cărora s-a stabilit că acest îngrășămînt este eficient pe solurile înțelenite podzolice și pe cernoziomurile levigate. Un rol important în folosirea acestui îngrășămînt revine acidității solului, gradului de saturație cu baze și particularităților biologice ale diferitelor plante. Cercetările lui Prianișnikov și Kosovici au dovedit că, capacitatea plantelor de a asimila diferitele săruri ale acidului fosforic se schimbă o dată cu vîrsta. Cele mai multe plante asimilează greu fosforul din forme greu solubile în prima perioadă a vieții, pentru ca apoi — mai tîrziu — să asimileze bine și formele mai greu solubile. De aici și recomandarea practică ca, sub arătura de bază, să se aplice forme greu solubile, iar sub cultivator sau pe rînduri, forme ușor solubile.

Pentru ridicarea coeficientului de folosire a îngrășămintelor fosfatice, valoroase sînt lucrările întreprinse timp de zece ani, privitoare la granularea lor. S-a stabilit că folosirea îngrășămintelor fosfatice, ușor solubile, sub formă pulverulentă duce curînd după aplicarea lor la transformarea acestora în forme mai greu solubile (fosfat terțiar de calciu, fosfat de fier, fosfat de aluminiu). Pentru a diminua acest proces, trebuie să se procedeze la micșorarea suprafeței de contact a particulelor de superfosfat cu solul și la mărirea concentrației fosforului în sol. Aceasta se realizează cu ușurință în cazul cînd superfosfatul se folosește sub formă granulată, care modifică radical acțiunea reciprocă dintre îngrășămînt, sol, microfloră și plantă. Cercetările au arătat că pe solurile saturate cu baze, coeficientul de folosire al fosforului se mărește cu 1,3—1,7 ori, iar pe cele înțelenite podzolice cu 1,5—2 ori.

Prin lucrările lui A. E. Zaichevici, A. S. Alov, N. S. Avdonin, P. G. Naidin, s-a elaborat metoda aplicării pe rînduri la o serie de plante, o dată cu semănatul, a superfosfatului granulat — P_2O_5 — în doze mici de 10—15 kg/ha, care, de regulă, au adus aproape același spor de recoltă ca și o doză dublă aplicată prin împrăștiere sub brazdă.

Cercetările au stabilit că cele mai bune rezultate se obțin atunci cînd aciditatea superfosfatului granulat nu depășește 1—1,5%. Prin aplicarea pe rînduri la semănat, se influențează în mod favorabil asupra dezvoltării sistemului radicular, care pătrunde mai adînc în sol, plantele folosind — în felul acesta — mai bine substanțele nutritive și umezeala din sol.

Importante sînt contribuțiile agrochimiștilor sovietici și în ceea ce privește adîncimea de incorporare a îngrășămintelor în raport cu forma lor și cu condițiile de sol și de climă. Astfel, în zona cernoziomului, ca și acolo unde cad precipitații mai puține, îngrășămintele trebuie incorporate mai adînc.

În studiul rolului fiziologic al microelementelor (bor, mangan, cupru, cobalt, zinc, molibden etc.), al conținutului lor în sol, al dinamicii formelor mobile și al metodelor de folosire în agricultură, au făcut cercetări importante: M. A. Belonsov, E. V. Bobko, M. V. Katalîmov, M.I. Skolnik, O. K. Kedrov-Zihman, P. A. Vlasiuk, I. V. Peive și alții.

În Uniunea Sovietică există suprafețe întinse de teren cu soluri acide, cu o fertilitate naturală scăzută. Pentru ridicarea fertilității acestor terenuri și pentru folosirea îngrășămintelor în mod corespunzător, s-au făcut numeroase cercetări. Interesante prin concluziile teoretice și practice, la care s-a ajuns, sînt lucrările lui K. K. Gedroiț, E. V. Bobko, D. L. Askinazi, A. A. Rode, A. F. Tiulin, S. S. Iarusov, B. A. Cernov și S. M. Alești, asupra formelor aciditații din sol, ale lui N. P. Karpinski și A. S. Lambin asupra capacității de adsorbție a solului, ale lui E. V. Bobko și alții asupra capacității tampon a solului, ale lui E. P. Gapon și I. I. Gunar asupra regularităților fenomenului schimbului de baze, iar ale lui Askinazi și Bobko asupra metodelor de analiză a complexului adsorbant.

Lucrările lui B. A. Golubev și A. V. Peterburgski au stabilit că acțiunea dăunătoare a aciditații asupra plantelor se datorește nu numai ionilor de hidrogen, ci și altor cauze. Așa, de exemplu, pe un podzol la un $pH < 4$, creșterea rădăcinilor plantelor a fost inhibată, pe cînd la același pH creat în mod artificial pe un sol de tip cernoziom, rădăcinile s-au dezvoltat în mod normal. Îngrășămintele fosfatice micșorează acțiunea dăunătoare a aciditații asupra plantelor, datorită caracterului antagonist al calciului pe care-l conțin, asupra ionilor de hidrogen.

Cercetările lui Dikusar au dus la concluzia că, pe solurile acide, forma amoniacală este mai puțin potrivită decît forma nitrică, datorită caracterului antagonist dintre amoniu și calciu. Creșterea concentrației ionilor de hidrogen influențează asupra pătrunderii diferiților anioni și cationi în plantă, ceea ce duce la perturbări în metabolismul glucidelor și al protidelor.

După cum au arătat cercetările lui N. A. Krasilnikov, V. G. Mircik, L. N. Stepanova și alții, în solurile acide este stînjenită activitatea bacteriilor amonificatoare, nitrificatoare, azotobacter etc. și se creează condiții pentru dezvoltarea unor ciuperci și bacterii care elimină substanțe toxice pentru plantele superioare.

Agrochimiștii sovietici au stabilit că acțiunea dăunătoare a dozelor mari de var se datorește, mai ales, trecerii borului, manganului, cobaltului și a zincului, în forme greu accesibile plantelor. Pentru plantele sensibile la aplicarea dozelor mari de var, s-a dovedit a avea o acțiune pozitivă folosirea calcarurilor dolomitizate, datorită conținutului în magneziu al acestora. Prin experiențe în cîmp, s-a stabilit că cele mai bune rezultate se obțin în cazul cînd varul se dă împreună cu îngrășămintele minerale și organice, iar dozele de var se diferențiază în raport cu plantele din asolament.

O mare atenție au dat agrochimiștii sovietici studiului solurilor sărăturoase. Lucrări importante în această direcție au făcut V. A. Kovda, I. M. Antipov-Karataev, N. E. Orlovski și alții.

Pentru prima dată savanții sovietici au dovedit că plantele pot să asimileze și diferiți compuși organici. Pătrunderea compușilor organici în interiorul celulelor vegetale este în strînsă legătură cu diferite reacții biochimice, care se produc în protoplasmă. A. P. Vlasiuk a arătat că aneurina, biotina și o serie de aminoacizi, care se găsesc în gunoiul de grajd, sînt asimilați direct de plante. Cercetările lui I. I. Șulov au arătat că porumbul și mazărea pot asimila azotul sub formă de asparagină.

N. G. Holodnii a demonstrat experimental că diferiți compuși organici volatili secretați de către microorganisme sau în procesul de descompunere a substanței organice din sol, sînt absorbiți de rădăcinile plantulelor de porumb, a căror creștere o influențează în mod pozitiv.

Cercetările lui L. A. Hristev și Kononova au stabilit că acizii humici sînt asimilați de plantele superioare și că aceștia intensifică activitatea sistemelor fermentative ale celulelor.

V. I. Tokarskaia-Merenova, prin folosirea fosforului radioactiv $_{15}P^{32}$ și a metodei cromatografice, a pus în evidență faptul că plantele de grîu, orz și fasole, absorb din soluția nutritivă fosforul în mod direct, din diferiți compuși organici ai acestuia, ca: glucozo—1-fosfat, fructozo—1,6-fosfat, acid glicero-fosforic.

O deosebită atenție au dat cercetătorii sovietici metodelor de fermentare și de păstrare a gunoiului de grajd și a composturilor. Cele mai interesante lucrări în acest domeniu sînt cele ale lui M. A. Egorov, F. T. Periturin, I. P. Mamcenkov, I. F. Romașkevici, A. G. Ivanov și alții. Prin cercetările lor, s-a stabilit metoda de pregătire a composturilor din gunoi de grajd și din făină de fosforiți.

La institutul de îngrășăminte și agropedologie, în perioada 1936—1941 și după aceea, s-a dat o deosebită atenție elaborării metodicii de analiză fizică și chimică a solurilor și a îngrășămintelor, cum și unor cercetări teoretice și metodice privind probleme de fizica și chimia solurilor (A. F. Tiulin, E. N. Gapon, F. V. Cirikov, S. S. Iarusov, P. I. Andrianov).

Elaborarea metodei de determinare a acidului fosforic după F. V. Cirikov permite împărțirea formelor de fosfor în grupe care dă posibilitatea să se urmărească transformarea îngrășămintelor fosfatice ce se introduc în sol și să se poată astfel aprecia accesibilitatea pentru plante a formelor fosforului din sol.

Colaboratorii Institutului de îngrășăminte și insecto-fungicide (NIUIF) au pus la punct tehnologia fabricării unor îngrășăminte de calitate superioară din apatite de Kola și din fosforiți. Tot în acest institut s-a elaborat tehnologia superfosfatului dublu și a îngrășămintelor complexe. S-a elaborat procesul obținerii fosfaților defluorurați, a termofosfaților magnezieni, de pregătire a îngrășămintelor prin tratarea rocilor fosfatice cu acid azotic. S-a elaborat tehnologia obținerii acidului boric din datolit și a obținerii îngrășămintelor cu bor, ca bordatolit și superfosfat cu bor.

Caracterizarea agrochimică a sistemului sol-plantă constituie una dintre problemele cele mai importante.

În problema formării materialelor secundare în procesul de formare a solului s-au obținut, în ultimul timp, succese foarte mari, datorită aplicării metodelor roentgenografice, electronografice, termografice, cît și a microscopiei electronice.

În domeniul analizei chimice globale, au fost abordate problemele privind compușii „amorfi" de SiO_2 și Al_2O_3 și macroelementelor. Se cercetează compușii organo-minerali și diferite forme de legături de fixare a elementelor nutritive în masa solului.

Datorită aplicării metodelor de cercetare spectrografice, polarografice, radiometrice și fotometrice, au fost realizate în acest domeniu al științei succese mari, de importanță teoretică și practică. Au fost adîncite metodele de cercetare a proceselor de complexare a compușilor organici cu fier, aluminiu, cupru, amine, acizi organici, rezultate din activitatea microorganismelor. Pe baza acestor cercetări, se deosebesc astăzi două tipuri de compuși complecși, și anume:

– compuși complecși obișnuiți, în care valențele coordinative sînt ocupate cu ioni diferiți;

— compuși complecși, care poartă numele de „chelate" ciclice, în care toate valențele coordinative sînt ocupate de o singură macromoleculă polivalentă. În acest proces de formare a „chelatelor" participă polipeptide, acizi polioxipolicarbonici, acizi fulvici, crenici sau apocrenici.

Mecanismul dezagregării biologice a solului, cum și fenomenele de mobilizare a elementelor nutritive și de ridicare a eficienței îngrășămintelor fosfatice, sînt legate de procesele de formarea chelatelor, în care substanțele organice sintetizate în procesele transformărilor microbiologice îndeplinesc un rol de coloid protector, care împiedică trecerea elementelor nutritive în forme greu solubile, neasimilabile.

În dezvoltarea științei despre humus cercetări mai recente ale savanților sovietici au demonstrat că procesul de formare a humusului are la bază procese de condensare a compușilor din seria aromatică, de tipul polifenolilor, cu compușii azotului de tip peptidic. Acești compuși rezultă din procesele de metabolism ale microorganismelor. Mai departe, are loc sinteza așa-ziselor „unități structurale", bazate pe reacția de oxidare a polifenolilor și de condensare a chinonelor rezultate cu peptide.

Natura microbiologică a procesului de formare a humusului imprimă o variabilitate foarte mare a fracțiunii organice, caracteristică pentru diferite tipuri de sol.

Prin cercetările lor, agrochimiștii sovietici au participat în modul cel mai activ la rezolvarea numeroaselor probleme practice ale construcției socialiste, fapt pentru care ei ocupă un loc de onoare în știința agrochimică universală.

Caracteristica de bază a realizărilor agrochimiei sovietice constă în deplina ei unire cu viața societății.

Realizările științei agrochimice sovietice sînt de un real folos în studiile care se fac în țara noastră, în legătură cu continua sporire a fertilității solurilor. Numeroși specialiști aplică, în cercetările lor, metodele de analiză a solurilor elaborate de Tiurin, Kirsanov, Peive, Kononova, Bobko-Maslova, Sokolov, Macighin, Smuk, Gedroiț, Askinazi și alții.

Vizitele și specializările făcute în U.R.S.S. au contribuit la o mai bună cunoaștere a realizărilor și a metodelor de lucru folosite.

Literatura sovietică de specialitate, ca și legăturile personale stabilite de diferiți specialiști din țara noastră cu agrochimiști sovietici, constituie un permanent și prețios izvor de documentare științifică.

BIBLIOGRAFIE

1. Antipov – Karataev S.N., Himia i fizicohimia pociv v S.S.S.R., Pocivovedenie, nr. 11, 1957.
2. Avdonin N. S., Dostijeniia Sovetskai za 40 let (1917–1957), Udobrenie i urajai, nr. 10, 1957.
3. Cernavin A.S. și Karpinski N.P., Osnovnie itagi naucinoi raboti Vsesoiuznogo naucino – iesledovatelekogo instituta, Udobrenii i agropocivovedeniia, Udobrenie i urajai, nr. 10, 1957.
4. Davidescu D., Agrochimia, Editura Agrosilvică, 1956.
5. Davtiai G. S., O printipah agrohimiceskoi harakteristiki pociv, Pocivovedenie, nr. 5, 1958.
6. Holodnii N.G., Pocivennaia atmosfera istocinik organiceskih pitatelnih vescestv dlea rastenii, Pocivovedenie, nr. 1, 1951.
7. Kononova M. M., Vajneisie itogi issledovanii pocivennogo, gumusa, Pocivovedenie, nr. 11, 1957.
8. Malin K. M., Nancinîi institut po udobreniiam i insektofungisidam, Udobrenie i urajai, nr. 10, 1957.
9. Peive I. V., Voprosi plodordiia pociv i pitaniia rastenii, Pocivovedenie, nr. 3, 1957.
10. Prianișnikov D.N., Izbranie sociineniia, Moscova, tom I, 1953.
11. Turcin P. V., Sovremennie voprosî primenenia azotnîh udobrenii i azotnogo pitania rastenii, Moscova, 1957.

CÎTEVA ASPECTE PRIVIND CHIMIZAREA AGRICULTURII

Chim. Rodica Drimuş

Se trec în revistă cîteva din realizările obţinute în ţara noastră, în ultimii 10 ani, privind folosirea antidăunătorilor, ierbicidelor şi substanţelor stimulatoare de creştere.

Cercetările întreprinse au fost îndreptate spre realizarea unui sortiment din ce în ce mai variat, în total sintetizîndu-se şi încercîndu-se cîteva sute, din care 34 au fost omologate. Dintre acestea se citează ca mai reprezentative:

1. Insecticide

a. *Hexacloranul* (hexaclorciclohexan) şi D.D.T. (diclordifeniltricloretan), ambele în pulbere şi emulsie au dat rezultate pozitive în combaterea unor serii de insecte dăunătoare din domeniul pomiculturii, viticulturii, legumiculturii şi agriculturii propriu-zise.

b. *Produse pe bază de fosfor organic* — Parodol, similar Parathionului străin (dietilparanitrofenoltiofosfat), foarte eficace contra păianjenului roşu (Tetranicus) — inamic periculos al viţei de vie şi care nu a putut fi combătut cu produsele clorurate.

c. *Aspitoxul* (pe bază de dinitro-sec-butilfenol) a dat rezultate pozitive, prin aplicarea lui exclusiv în timpul iernii, contra păduchelui de San José.

2. Fungicide

a. *Hexadin* (hexaclorbenzen) a dat rezultate bune în combaterea mălurii la grîu, putînd să înlocuiască o treime din cantitatea de fungicide antimălurice organo-mercurice, ce actualmente se importă.

b. *Carbadin* (etilen-bis-ditiocarbamat de zinc) experimentat ca înlocuitor al sulfatului de cupru, în combaterea manei viţei de vie, prin rezultatele obţinute putîndu-se prevedea înlocuirea a două treimi din cantitatea de sulfat de cupru folosită actualmente.

c. *Merfazin* (clorură fenilmercurică) a putut înlocui sulfatul de cupru la combaterea rapănului la meri, fiind superior zemei bordeleze şi ducînd la producţii calitativ superioare.

3. Ierbicide

a. *Ierbicidul* 2,4-D (sarea de sodiu), folosit în prezent în practică, este aplicat în doze de 250—500 g/ha, în culturile de cereale puternic îmburuienite, obţinîndu-se o distrugere totală a rapiţei sălbatice şi dînd sporuri de producţie de la 40 la 100%.

b. *Retostanul sodic*, folosit în acelaşi scop ca produsul 2,4-D, dar cu acţiune mai blîndă.

4. Stimulatori de creştere

a. *Sarea de sodiu a acidului triclorfenoxiacetic* (2,4, 5-T) în concentraţie de 50 mg/l de apă, folosită la stropitul înfloreşcenţelor de roşii, a produs sporuri de recoltă de 30—50%, fructele fiind mai mari, fără seminţe şi cu un conţinut crescut în zahăr şi vitamina C.

b. *Sarea de sodiu a acidului alfa-naftil-acetic*, în concentraţia de 100 mg/l apă, folosită pentru tratarea la bază a butaşilor de viţă de vie altoiţi, înainte de forţare, a provocat o mărire a producţiei butaşilor de calitatea I-a, cu aproximativ 30%, în comparaţie cu cei netrataţi. De asemenea, folosită în concentraţie de 600 mg/l apă, la stropitul caişilor, şi anume la patru stropiri efectuate la intervale de 30 de zile, de la perioada de diferenţiere a mugurilor de rod, pînă la sfîrşitul perioadei de vegetaţie, a întîrziat desfacerea mugurilor cu 6—8 zile şi a dublat producţia de fructe. În sfîrşit, acelaşi produs, în concentraţie de 2 mg/l apă, folosit la stropitul merilor (o stropire în momentul căderii masive a fructelor şi a doua la 10 zile după prima) a prevenit căderea prematură a fructelor, aceasta fiind de 34% din cea realizată la merii netrataţi.

5. Raticide

Dintre acestea, se citează ca experimentate produsul ANTU (alfa-naftiltiouree) şi fosfura de zinc.

DISCUŢII

Se aduc lămuriri la unele probleme ridicate, ca de exemplu: condiţiile de experimentare a carbadinului, pentru combaterea manei la viţa de vie (experienţele efectuate din 1955 pînă în 1958 au fost efectuate în diferite staţiuni şi în diferite condiţii climaterice, favorabile şi nefavorabile dezvoltării manei viţei de vie); posibilitatea de realizare şi rentabilitatea produsului (ar putea înlocui sulfatul de cupru; materia primă, etilendiamina este pe punctul de a se fabrica în ţară); posibilitatea folosirii fluosilicatului de sodiu ca insecticid (nu a fost încă utilizat la noi) etc.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL CONDIŢIILOR DE FIXARE A AZOTULUI AMONIACAL ÎN SOL, ÎN VEDEREA CONTROLULUI INCORPORĂRII

Dr. Gh. Pavlovschii şi ing. C. Hera

Folosirea îngrăşămintelor minerale pe scară largă este o condiţie de bază pentru creşterea rapidă a tuturor culturilor agricole, ele constituind totodată o sursă indirectă pentru creşterea resurselor de îngrăşăminte organice.

Dintre îngrăşămintele minerale, o importanţă deosebită pentru sporirea recoltei o au îngrăşămintele cu azot.

Pentru realizarea de economii în domeniul fabricaţiei, transportului şi împrăştierii îngrăşămintelor, s-a ridicat problema experimentării îngrăşămintelor cu azot lichide.

După cum rezultă din referatele prezentate la Consfătuirea de la Moscova privind problemele celor mai eficace metode de folosire a îngrăşămintelor minerale, organice şi bacteriene, rezultate deosebit de importante au dat experimentările făcute cu îngrăşăminte cu azot lichide în U.R.S.S., S.U.A., Cehoslovacia şi Polonia.

În referatul academicianului P.A. Baranov se arată că îngrăşămintele cu azot lichide au aceeaşi valoare agronomică ca îngrăşămintele cu azot obişnuite.

Rezultate importante s-au obţinut şi la Staţiunea experimentală „Dolgoprutnaia" de către prof. F. V. Turcin, unde a fost studiată repartizarea în sol a diferitelor tipuri de îngrăşăminte cu azot lichide, la diferite intervale după incorporare.

Problema îmbogăţirii solului cu compuşi ai azotului poate fi rezolvată simplu şi economic, folosind soluţia de amoniac concentrat.

Din punct de vedere chimic, nu există nici o deosebire între azotul amoniacal fixat în complexul adsorbtiv, cînd este introdus în sol sub formă de sulfat de amoniu şi azotul

amoniacal fixat în același complex după ce a fost introdus în sol, sub formă de soluție de amoniac concentrat.

Deosebirea fiziologică constă în modificarea concentrației ionilor de hidrogen din sol, pe care o provoacă incorporarea soluției de amoniac concentrat. Această modificare a valorii *p*H-ului și prezența amoniacului liber vor influența incontestabil condițiile de dezvoltare a microflorei și — în mod indirect — condițiile de creștere a plantei.

Pentru a controla și evita aceste modificări de denaturare a condițiilor fiziologice, operația de incorporare în sol a amoniacului concentrat trebuie să fie efectuată pe baza cunoașterii precise a procesului de fixare în sol a amoniacului, a procesului de trecere a lui în formă de ion de amoniu schimbabil pe baza cunoașterii capacității de adsorbție a solului și a acelei concentrații critice (limite) de soluție amoniacală pe care o poate suporta un organism fără modificarea însușirilor caracteristice solului ca mediu pentru plantă.

Nu se poate admite aplicarea acestei forme de îngrășământ cu azot, fără cunoașterea însușirilor solului, fără stabilirea rațională a concentrației soluției de amoniac și a dozei de îngrășământ raportată la un anumit volum de sol.

Nerespectarea acestei măsuri provoacă denaturarea componenței factorului microbiologic, duce la sterilizarea parțială a microflorei și creează condiții defavorabile pentru desfășurarea proceselor biologice de mare importanță pentru sistemul sol-microorganism-plantă.

Ignorarea acestor condiții are ca urmare imposibilitatea interpretării corecte a rezultatelor obținute în diferite experiențe, deoarece incorporarea necontrolată a soluției de amoniac nu poate asigura reproductibilitatea și comparabilitatea condițiilor în care se urmărește efectul îngrășării și în care se face aprecierea rezultatelor obținute.

În sfîrșit, incorporarea soluției de amoniac concentrat, fără cunoașterea capacității de adsorbție a solului, duce la pierderi inutile ale acestui produs.

Rezultă că aplicarea îngrășămîntului cu azot amoniacal sub formă de soluție de amoniac concentrat, fără controlul analitic al condițiilor în care se face incorporarea, poate da rezultate negative. Aceste rezultate negative nu pot fi interpretate în nici un caz ca o dovadă a inaplicabilității soluției de amoniac concentrat ca îngrășămînt chimic. Nu trebuie să pierdem din vedere că efectul pozitiv, prin sporirea producției, se poate asigura numai atunci cînd, prin operația de incorporare a amoniacului, se aduce o îmbunătățire a condițiilor în care crește și se dezvoltă planta și microorganismele. Pentru aceasta, prin incorporarea amoniacului în sol, nu trebuie să se provoace alcalinizarea puternică a mediului. Doza de incorporare trebuie să fie calculată în așa fel, ca întreaga cantitate de amoniac să fie fixată în complexul adsorbtiv sub formă de amoniac schimbabil. În aceste condiții, în sol nu se formează amoniac liber sau gazos, care ar produce acțiuni toxice asupra plantei și a microorganismelor.

Pentru determinarea capacității de adsorbție a solului pentru amoniac, s-a procedat în felul următor:

În 10 pahare Berzelius de 300 cm³ se adaugă doze crescînde de soluție de amoniac *n*/1; se completează cu apă pînă la volumul de 50 ml și se adaugă 100 ml de K_2SO_4 *n*/5. În această soluție se introduc cîte 50 g sol, se amestecă și se lasă în repaos 30 min, după care se filtrează. Din filtrat se pipetează 10 ml, se adaugă formol și se determină cantitățile de amoniu rămase în soluție.

Se obțin o serie de valori corespunzătoare cu dozele de amoniu adăugate în sol și o serie de valori corespunzătoare cu cantitățile de amoniu rămase în soluție. Așezînd într-un sistem de coordonate pe axa absciselor valorile corespunzătoare dozelor de amoniu adăugat, iar pe axa ordonatelor valorile de amoniac rămase în soluție, obținem o înfățișare grafică a fenomenului de fixare a amoniacului în complexul adsorbtiv al solului.

Rezultatele obținute ne arată cantitatea maximă de amoniac care poate fi fixată în 100 g de sol (în cazul nostru 21 miliechiv sau 378 mg NH_4 la 100 g sol).

Pe baza acestei determinări, s-a urmărit și s-a controlat modul de fixare și de repartizare a amoniacului incorporat în sol în condiții de laborator. În aceste experiențe s-a urmărit rezolvarea unei probleme concrete, și anume: stabilirea condițiilor de incorporare a amoniacului în cazul cînd pentru

Tabela 1

Nr. paharelor	Doza de NH_3 *n*/1, ml	Cantitatea de NH_3 rămasă în soluție
1	0	0,08
2	4	0,95
3	8	1,82
4	16	3,70
5	24	5,55
6	32	7,50
7	40	9,43
8	48	11,29
9	56	13,20
10	64	15,05

îngrășarea culturii este necesară introducerea a 60 kg de azot la ha.

În primul rînd trebuie să stabilim volumul de sol, eventual greutatea solului, în masa căruia se repartizează un anumit

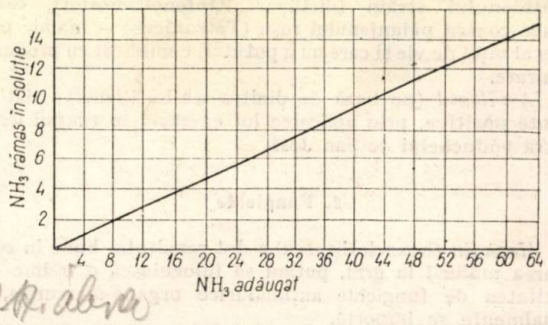


Fig. 1. Diagrama reprezentînd fenomenul de fixare a amoniacului în complexul adsorbitiv al solului.

volum de soluție de amoniac și modul în care se produce fixarea amoniacului în complex.

Pentru a răspunde la această întrebare, am executat o serie de experiențe în vase umplute cu sol, în care am introdus cantități diferite de amoniac, căutînd să reproducem condițiile de incorporare mecanizată din cîmp. În acest scop am introdus în sol, la adîncimea de 10 cm, soluție de amoniac de diferite concentrații. După o oră de repaos, am luat probe de sol la diferite distanțe de punctul de introducere a soluției, în care am dozat cantitățile de amoniac adsorbite.

Rezultatele obținute demonstrează că difuzia amoniacului în masa solului este mai mare în comparație cu difuzia apei.

Amoniacul incorporat cuprinde și se repartizează într-un anumit volum de sol, depinzînd de la sol la sol, în funcție de însușirile fizico-chimice ale solului. Parametrii stabiliți în aceste experiențe servesc ca punct de plecare pentru calcularea concentrației maxime de soluție de amoniac, pe care o poate primi solul dat și adîncimea la care trebuie să fie incorporată soluția.

Pe un sol mai greu, mai argilos, cu sistem de capilare mai dezvoltat, difuzia soluției amoniacale se desfășoară mai intens, iar pe un sol mai nisipos, difuzia soluției este mai redusă și ea cuprinde un volum mai mic de sol.

Dacă difuzia soluției adăugată în cantitate de 5 cm³ de amoniac ajunge la 3 cm de la punctul de incorporare, înseamnă că soluția a cuprins un spațiu de 100 cm³, aproximativ 100 g de sol.

În aceste condiții, soluția incorporată nu trebuie să aibă o cantitate de amoniu care să depășească valoarea capacității de adsorbție a solului pentru amoniac (pentru solul cercetat 0,378 g de amoniu/100 g sol). Aceasta înseamnă că soluția de amoniu trebuie să aibă 0,378 g la 5 cm³ sau 75,6 g la un litru.

Ținînd seamă că în mersul mașinii de incorporat are loc umectarea unei porțiuni de sol cu secția de rază 3 cm, calculăm că în aceste condiții se umectează pe o distanță de

1m $3^2\pi \times 100$ g sol = 2,826 g sol, care poate primi 10 g amoniac. Rezultă că pe suprafaţa de un hectar, în condiţiile solului în care am experimentat, se pot incorpora 500 kg de amoniac, cu o maşină care are zece deschideri pe lăţimea de 2 m.

Pe un sol care posedă capacitatea de difuzie numai de 1 cm de distanţă de la orificiu, această cantitate se reduce de zece ori, adică la 50 kg/ha.

Din acest exemplu se vede importanţa mare a controlului condiţiilor de incorporare a amoniacului, deoarece neglijarea lor poate provoca tulburări fiziologice în compoziţia microflorei şi condiţiilor de creştere a plantei.

BIBLIOGRAFIE

1. Baranov P. A., O priminescii jidxih azotnih udobrenii. Ministersvo s/h. Moscova, 1957.
2. Pavlovschii Gh. şi Hera C., Fenomenul de adsorbţie ca mijloc de cercetare analitică. Revista de Chimie nr. 6, 1958.
3. Pavlovschii Gh. Despre interpretarea teoretică a fenomenului de adsorbţie şi despre verificarea experimentală a acestor interpretări. Probleme de pedologie. Editura Academiei R.P.R., 1958.
4. Turcin F. V., Sovremennie voprosi primenenia azotnih udobrenii i azotongo pitania rastenii. Ministerstvo s/h, Moscova, 1957.

DISCUŢII

Se mai fac unele relatări asupra incorporării îngrăşămintelor (la noi îngrăşămintele se incorporează în sol fără o prealabilă analiză a solului sau de analiză a conţinutului în substanţă activă a îngrăşămintelor) care sînt necesare, întrucît în urma studiilor efectuate asupra dinamicii elementelor nutritive s-au stabilit variaţii sezonale ale conţinutului în sol de azot, fosfor, potasiu, calciu. Laboratorul de agrochimie din ICAR pentru a veni în ajutorul gospodăriilor agricole de stat şi colective, a propus o trusă portativă pentru analiza solurilor.

REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND NOI TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE

Ing. E. Ionescu

În cadrul Institutului de Cercetări Chimice (ICECHIM) al M.I.P.C. s-a realizat o serie de tipuri de îngrăşăminte în fază de laborator, pilot sau semiindustrială, ce au fost apoi verificate în staţii agricole experimentale.

1. Termofosfaţi alcalini

a) *Faza de cercetare*: pilot (obţinut total 12 t).

b) *Procesul tehnologic*: amestecarea concentratului de apatită de Kola cu nisip cuarţos şi carbonat de sodiu, granularea amestecului prin peletizare, calcinarea granulelor la 1 150—1 200°C în cuptoare rotative şi măcinarea clincherului.

c) *Consumuri specifice*: concentrat de apatită de Kola 0,835 t/t; sodă calcinată 0,292 t/t; nisip cuarţos 0,092 t/t; gaz metan 180 m^3/t; energie electrică 115 kWh/t.

d) *Compoziţia produsului*: 30% P_2O_5 asimilabil (solubil în acid citric); 10,5% SiO_2; 16,5% Na_2O; 39% CaO; 2%F; 2% R_2O_3.

Rezultate: se confirmă calităţile agrochimice; lipsa de higroscopicitate şi a tendinţei de aglomerare a permis incorporarea cu maşini.

2. Termofosfaţi magnezieni

a) *Faza de cercetare*: semiindustrială (obţinut total 15 t).

b) *Procesul tehnologic*: amestecarea concentratului de apatită de Kola cu serpentină, nisip şi cenuşă de pirită măcinată, peletizarea amestecului cu adaos de silicat de sodiu ca liant, topirea amestecului peletizat în cuptorul cu cuvă, de tip Piltz, la 1 400—1 450°C, răcirea bruscă a topiturii în apă, uscarea şi măcinarea produsului.

c) *Consumuri specifice*: concentrat de apatită de Kola 0,530 t/t; serpentină 0,380 t/t; nisip 0,110 t/t; cenuşă de pirită 0,096 t/t; silicat de sodiu 0,070 t/t; cocs 0,200 t/t; energie electrică 100 kWh/t.

d) *Compoziţia produsului*: 19% P_2O_5 total; 17,30% P_2O_5 asimilabil (solubil în acid citric); 26,80% SiO_2; 12,00% MgO; 26,30% CaO; 6,00% Fe_2O_3; 1,50% FeO; 1,15% Fe metalic; 1,14% FeS; 2,45% Al_2O_3; urme Na_2O; 0,16%F.

e) *Rezultate*: produsul în curs de experimentare a indicat în primele rezultate creşteri de recoltă superioare în comparaţie cu termofosfatul alcalin; lipsa de higroscopicitate şi a tendinţei de aglomerare îl fac apt pentru incorporarea cu maşini.

3. Termofosfaţi defluoruraţi

a) *Faza de cercetare*: pilot.

b) *Procesul tehnologic*: calcinarea la temperaturi înalte (1 460—1 480°C) a unor granule formate din amestecuri diferite de materii prime şi măcinarea clincherului.

c) *Consumuri specifice pentru diferite amestecuri*:

	Amestec I	Amestec II	Amestec III
Concentrat de apatită de Kola, t/t	0,567	1,000	—
Nisip cuarţos, t/t	0,513	0,030	0,170
Fosforit, t/t	—	—	1,010
Gaz metan, m^3/t	180	300	300
Energie electrică, kWh/t	—	130	—

d) *Compoziţia produsului pentru diferite amestecuri*:

	Amestec I	Amestec II	Amestec III
P_2O_5 total, %	21,0	37,0	29,0
P_2O_5 asimilabil, %	20,5	34,0	28,0
SiO_2, %	45,0	6,3	6,5
CaO, %	29,0	50,0	52,0
R_2O_3, %	2,0	1,9	0,95
F, %	0,1	0,15	0,15

e) *Rezultate*: produsul în curs de experimentare.

4. Precipitat (fosfat dicalcic)

a) *Faza de cercetare*: varianta I-a laborator; varianta a II-a pilot.

d) *Procesul tehnologic*: varianta I-a: solubilizarea fosfaţilor naturali în acid clorhidric, îndepărtarea fluorului din soluţie, neutralizarea acidului fosforic prin adaos de var pînă la formarea fosfatului dicalcic, filtrarea, spălarea şi uscarea precipitatului. Varianta a II-a: dizolvarea în apă a fosfatului monocalcic din superfosfat, separarea fosfo-ghipsului insolubil, precipitarea fosfatului dicalcic cu lapte de var fără îndepărtarea prealabilă a fluorului, filtrarea şi uscarea precipitatului.

c) *Consumuri specifice* — pentru varianta I-a: superfosfat cu 18% P_2O_5, 2,25 t/t; var ars 0,2 t/t; sulfat de sodiu tehnic 0,8 t/t; energie electrică 60 kWh/t; gaz metan 50 m^3/t.

d) *Compoziţia produsului* — la varianta a II-a: 38% P_2O_5 total; 37% P_2O_5 asimilabil (solubil în citrat); 32% CaO; 2% R_2O_3; 20% apă de cristalizare; 5% umiditate; 0,03% F; 0,006% As.

e) *Rezultate*: produs nehigroscopic, insolubil în apă, solubil în citrat; fabricat din superfosfat liber de As poate fi întrebuinţat ca îngrăşământ pentru animale; apt pentru incorporare cu maşini.

5. Îngrăşăminte mixte (amestecuri de săruri cu N : P : K)

a) *Faza de cercetare*: semiindustrială.

b) *Procesul tehnologic*: neutralizarea aciditătii libere a superfosfatului cu praf de dolomită şi amestecarea celor trei componenţi, în proporţii stabilite anterior, într-o moară cu

bile, astfel ca în final să se obţină amestecuri omogene cu granulaţie de 0,25 mm.

Raportul N_2 : P_2O_5 : K_2O stabilit anterior: amestec 1 = = 1 : 1 : 1; amestec 2 = 1 : 1 : 0,5; amestec 3 = 2 : 1 : 0.5; amestec 4 = 2 : 2 : 0,5.

c) *Consumurile specifice variază în funcţie de amestecuri*: sulfat de amoniu 0,350—0,550 t/t; superfosfat 0,390—0,550 t/t; clorură de potasiu (53% K_2O) 0,040—0,150 t/t; dolomită 0,008—0,012 t/t; energie electrică 60 kWh/t.

d) *Compoziţia produsului (%) în funcţie de amestec*:

Amestec	N_2	P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	K_2O	pH	H_2O
1	7,15	12,40	7,20	7,05	4,7	1,72
2	7,35	13,20	7,90	4,10	4,7	1,56
3	10,80	9,70	6,00	3,20	4,9	2,01
4	8,10	13,80	8,00	2,10	4,6	1,95

e) *Rezultate*: higroscopicitate redusă, nu se aglomerează puternic, experimentate pentru horticultură, pomicultură şi legumicultură în cantităţi mici (pachete de 1 kg).

6. Amoniacaţi

a) *Faza de cercetare*: laborator.

b) Procesul tehnologic: dizolvarea azotatului de amoniu în soluţie de amoniac, sau saturarea unei soluţii concentrate de azotat de amoniu (80%) cu amoniac gaz.

c) *Consumuri specifice — pentru tipuri diferite*:

	Tip A	Tip B
Azotat de amoniu, t/t	0,64	0,56
Amoniac gaz, t/t	0,15	0,26
Apă, m^3/t	100	100
Energie electrică, kWh/t	50	50

d) *Compoziţia produsului — pentru cele două tipuri*:

	Tip A	Tip B
Amoniac, %	14	25
Azotat de amoniu, %	64	56
Azot total, %	34	40
Apă, %	22	17
Tensiune de vapori la 20°C, at	0,1	0,82
Temperatura de cristalizare, °C	+10	−15

e) *Rezultate*: elimină problema vaselor de presiune pentru transportul şi depozitarea amoniacului anhidru şi problema aglomerării ridicată de azotatul de amoniu: se recomandă tipul A în anotimpurile călduroase (din cauza punctului de cristalizare ridicat) şi tipul B în anotimpurile reci (din cauza tensiunii de vapori ridicate).

Observaţii: se menţionează că preţul de cost, raportat la 1 t P_2O_5 asimilabil, este cel mai scăzut la termofosfaţii defluoruraţi — amestec II, celelalte tipuri fiind mai scumpe; raportînd la termofosfatul defluorurat, amestec II = 100, s-a obţinut: termofosfat defluorurat — amestec III = 113; termofosfat defluorurat amestec I = 118; termofosfaţi alcalini = = 121; termofosfaţi magnezieni = 204; precipitat = 303.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL EFICIENŢEI CÎTORVA TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE MINERALE

Ing. I. Tablan, ing. V. Murănescu şi alţii

Pentru îndeplinirea sarcinilor ce revin industriei noastre chimice privind producţia de îngrăşăminte minerale, s-a organizat în cadrul Institutului de Cercetări Chimice — ICECHIM — aparţinînd Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, o serie de loturi agricole experimentale, care cuprind în mare toate condiţiile pedoclimatice generale, specifice ţării noastre.

În acest scop, s-au făcut cinci loturi experimentale de proporţii reduse, în care se fac primele verificări biologice orientative asupra eficienţei îngrăşămintelor, stabilindu-se primii indici tehnico-economici ai sortimentelor încercate.

În cele ce urmează se prezintă rezultatele studiilor făcute în anul 1957, de către:

Ing. Dumitraş V. pe lotul experimental nr. 1.
Ing. Şerban L. pe lotul experimental nr. 2.
Ing. Condurache I. pe lotul experimental nr. 3.
Ing. Ştefănescu I. pe lotul experimental nr. 4.
Ing. Pesoţchi S. pe lotul experimental nr. 5.

1. Condiţii de lucru

Experienţele au fost executate în următoarele condiţii de lucru:

a) Condiţii pedoclimatice. Acestea au fost diferite şi pot fi caracterizate, pe loturi experimentale, astfel:

Lotul experimental nr. 1. Sol podzolic, caracterizat printr-o textură luto-nisipoasă, cu reacţie puternic acidă (pH 4,5—5,5) şi slab aprovizionat în substanţe nutritive; precipitaţiile căzute anual au însumat 675 mm.

Lotul experimental nr. 2. Sol brun de pădure, podzolic, caracterizat printr-o textură luto-nisipoasă, mediocru aprovizionat în substanţe nutritive, cu reacţie puternic acidă (pH 5,5—6,0); precipitaţiile căzute anual au însumat 750 mm.

Lotul experimental nr. 3. Solul format din cernoziom slab degradat, caracterizat printr-o textură lutoasă, spre luto-argiloasă, cu reacţie neutră spre slab acidă şi bine aprovizionat în substanţe nutritive; precipitaţiile căzute anual au însumat 517 mm.

Lotul experimental nr. 4. Solul format din cernoziom castaniu, slab carbonatat, cu o textură luto-nisipoasă, reacţie slab alcalină (pH 7,5) şi normal aprovizionat în substanţe nutritive; precipitaţiile căzute anual au însumat 340 mm.

Lotul experimental nr. 5. Solul format din cernoziom aluvionar, cu textură luto-argiloasă, reacţie neutră şi conţinut bogat în substanţe nutritive; precipitaţiile căzute anual au însumat 580 mm.

Înainte de începerea experienţelor s-a executat sortarea solului, luîndu-se probe de sol la care s-au determinat conţinutul elementelor nutritive, reacţia, textura, aciditatea hidrolitică şi suma bazelor variabile.

b) Metoda de cercetare aplicată în culturile comparative a fost aceeaşi pe toate loturile experimentale, şi anume liniar-etajată, cu şase repetiţii şi cu mai mulţi martori într-o repetiţie. S-a lucrat pe parcele de 100 m^2, recoltabili 50 m^2. La prelucrarea datelor brute s-a aplicat calculul probabilităţilor, recomandat de tehnica experimentală.

c) Îngrăşămintele minerale folosite au avut următoarele caracteristici:

superfosfat praf cu un conţinut de 16,5% P_2O_5, aciditate liberă 5%;

termofosfat alcalin cu 30% P_2O_5, respectiv 29% P_2O_5 asimilabil (solubil în soluţie de citrat de amoniu) şi 40% CaO, avînd reacţie bazică;

azotat de amoniu cu un conţinut de 33% N_2 şi avînd reacţie amfoteră;

nitrocalcar conţinînd 20% N_2 şi prezentînd reacţie alcalină;

amoniac anhidru cu un conţinut de 82% N_2 şi reacţie bazică;

sarea potasică, folosită ca fond, a avut un conţinut de 38—40% K_2O.

d) Încorporarea îngrăşămintelor în sol s-a făcut astfel: Îngrăşămintele fosfatice şi sarea potasică s-au administrat toamna, sub brazdă, pentru culturile de primăvară şi înaintea arăturii de însămînţare, pentru culturile de toamnă.

Azotatul de amoniu şi nitrocalcarul s-au administrat în proporţie de o treime din doză înainte de însămînţare şi două treimi primăvara pe sol îngheţat, la culturile de păioase de toamnă; la culturile de porumb şi sfeclă s-a administrat jumătate din doză înaintea semănatului, iar restul la praşila a doua.

Încorporarea amoniacului în sol s-a făcut cu ajutorul cultivatorului KUT—21, la care s-a montat un dispozitiv de incorporare, proiectat şi realizat la noi în ţară. Adîncimea de incorporare a fost de 12—15 cm, iar distanţa dintre cuţitele cultivatorului a fost de 35 cm.

Eficienţa şi doza cea mai indicată din îngrăşămintele cercetate s-a urmărit la culturile de bază, şi anume : grîu, porumb, sfeclă furajeră şi ovăz, în cadrul unui asolament de 4 ani.

e) Seminţele folosite au fost din soiurile raionate, utilizîndu-se şi porumb hibrid, iar lucrările agrotehnice aplicate au fost cele specifice şi obişnuite regiunilor respective.

f) S-a studiat :

— Eficienţa termofosfatului alcalin comparativ cu aceea a superfosfatului, în doze echivalente în substanţă activă, aplicîndu-se fosforul pe un fond constituit din azot şi potasiu.

— Eficienţa nitrocalcarului comparativ cu aceea a azotatului de amoniu, în doze echivalente în substanţă activă, aplicîndu-se azotul pe un fond de fosfor şi potasiu.

— Eficienţa amoniacului anhidru aplicat singur, în comparaţie cu eficienţa azotatului de amoniu şi a nitrocalcarului, la porumb şi orz de primăvară (orzoaică).

g) Observaţiile fenologice s-au înregistrat după metoda cunoscută, în carnete speciale.

Se menţionează că rezultatele ce vor fi expuse sînt provizorii, avînd caracter orientativ, fiind obţinute numai într-un singur an de cercetare.

II. Rezultatele privind eficienţa termofosfatului alcalin

Pe baza producţiilor de recoltă obţinute se fac următoarele constatări :

a) *La grîul de toamnă* (fig. 1). Termofosfatul alcalin a dat o producţie cu 5—6% mai mare decît superfosfatul, pe loturile experimentale nr. 1, nr. 2 şi nr. 3, cu 14% mai mică pe lotul experimental nr. 4 şi apropiată pe lotul experimental nr. 5.

Producţiile realizate pe parcelele tratate cu termofosfat alcalin şi superfosfat, în prezenţa unui agrofond constituit din 30 kg/ha N_2 (sub formă de azotat de amoniu) şi 20 kg/ha K_2O (sub formă de sare potasică), au depăşit producţiile parcelelor martor, în funcţie de condiţiile pedo-climatice şi soiul plantei, în primul caz cu 20—51%, iar în cazul al doilea cu 14—54%.

b) *La ovăz* (tabela 1), experienţa s-a executat numai la lotul experimental nr. 3, studiindu-se eficienţa termofosfatului, comparativ cu aceea a superfosfatului, fără a se administra solului un agrofond de N_2 şi K_2P.

Şi în aceste condiţii, producţiile obţinute cu termofosfat alcalin au fost superioare producţiilor realizate cu superfosfat, la doze echivalente de substanţă activă, depăşindu-le cu 1—12%.

Producţiile obţinute, comparate cu producţiile parcelelor martor, neîngrăşate, au fost superioare cu 12—27% la termofosfat alcalin şi numai cu 1—20% la superfosfat.

c) *La sfecla furajeră*, experienţele s-au efectuat pe loturile experimentale nr. 2 şi nr. 3, constatîndu-se că cele două tipuri de îngrăşăminte au dat producţii apropiate.

Din punct de vedere economic, rezultatele sînt cele consemnate în tabela 2, din care se constată.

Ţinînd seamă de costul unei tone de P_2O_5 conţinut în superfosfat cu 16% P_2O_5 şi în termofosfat alcalin cu 28% P_2O_5, ca şi de sporurile de recoltă obţinute la doze echivalente de substanţă activă, din cele două tipuri de îngrăşăminte, costul unui kg spor de producţie se prezintă astfel :

a) *La grîul de toamnă*, costul unui kg spor de producţie obţinut cu termofosfat alcalin a revenit la 54% (lotul experimental nr. 1), 38% (lotul experimental nr. 2), 52% (lotul experimental nr. 3) şi 60% (lotul experimental nr. 5) din costul unui kg spor producţie realizat cu superfosfat şi obţinut la 1 kg substanţă activă, din cele două îngrăşăminte. În condiţiile lotului experimental nr. 4, costul sporului obţinut cu termofosfat alcalin s-a dovedit a fi neeconomic, revenind cu 52% mai scump, decît cel obţinut cu superfosfat.

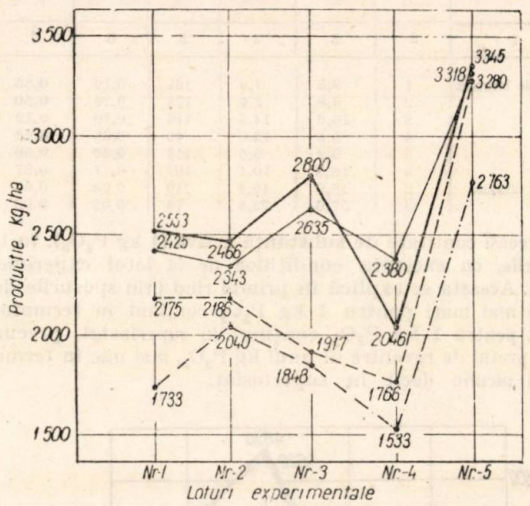


Fig. 1. Graficul producţiilor obţinute la grîul de toamnă cu termofostat alcalin şi superfosfat. Doza = 50 kg/ha P_2O_5

Ipoteza	Loturi experimentale													
	nr. 1			nr. 2			nr. 3			nr. 4			nr. 5	
	kg/ha	Indici		kg/ha	Indici		kg/ha	Indici		kg/ha	Indici		kg/ha	Indici
Termofosfat	2553	146	105	2466	120	105	2800	151	106	2046	131	86	3345	121 100,8
Superfosfat	2425	139	100	2343	114	100	2635	142	100	2380	154	100	3318	119 100
Agrofond	2175	115	—	2186	107	—	1917	104	—	1766	115	—	3280	118 —
Martor	1733	100	—	2040	100	—	1848	100	—	1533	100	—	2763	100 —

Legendă
Termofosfat alcalin
Superfosfat
Agrofond (30 kg/ha N_2+20 kg/ha K_2O)
Parcele martor neîngrăşate

b) *La ovăz* (lotul experimental nr. 3), costul sporului de recoltă obţinut cu termofosfat alcalin revine la 63% din costul sporului obţinut cu superfosfat, la 1 kg substanţă activă.

c) *La sfecla furajeră*, costul sporului de recoltă obţinut cu termofosfat alcalin a revenit la 60% din costul sporului obţinut cu superfosfat, în ipoteza lotului experimental nr. 2 şi este acelaşi în ipoteza lotului experimental nr. 5.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE CU TERMOFOSFAT ALCALIN COMPARATIV CU SUPERFOSFAT, LA CULTURA DE OVĂZ, LA LOTUL EXPERIMENTAL Nr. 1

Varianta	Tratament	Producţia realizată la ha				Producţia relativă, %	Spor boabe la kg substanţă activă, %
		M ± m	m%	D ± mD	S		
I	Martor netratat	2 201±45	2,0	—	—	100,0	—
II	30 kg P_2O_5 superfosfat	2 221±65	2,9	20±79	0,2	100,1	—
III	30 kg P_2O_5 termofosfat alcalin	2 483±52	2,0	282±69	4,0	112,8	14,1
IV	40 kg P_2O_5 superfosfat	2 607±27	1,0	406±52	7,9	118,4	10,1
V	40 kg P_2O_5 termofosfat alcalin	2 636±15	0,5	435±47	9,2	119,7	10,8
VI	50 kg P_2O_5 superfosfat	2 660±61	2,2	459±76	6,0	120,8	7,60
VII	50 kg P_2O_5 termofosfat alcalin	2 613±93	3,3	612±103	5,9	127,7	10,2

În general, doza cea mai indicată rezultă a fi 50 kg/ha P_2O_5 în raport cu cerinţele plantei şi condiţiile pedo-climatice.

În concluzie, se constată că costul unui kg spor producţie, obţinut cu termofosfat alcalin, este mai mic şi deci mai economic, decît costul unui kg spor obţinut cu superfosfat,

Tabela 2

COSTURILE COMPARATIVE ALE SPORURILOR DE RECOLTĂ OBŢINUTE CU TERMOFOSFAT ALCALIN ŞI SUPERFOSFAT

Cultura	Lot experimental	kg spor + total pentru 1 kg P_2O_5		col 3 / col 4	Cost lei/kg spor		col 6 / col 7
		termofosfat	superfosfat	%	termofosfat	superfosfat	%
1	2	3	4	5	6	7	8
Grîu de toamnă	1	9,5	7,0	135	0,19	0,35	54
	2	9,8	5,6	175	0,19	0,50	38
	3	16,6	14,3	116	0,10	0,19	52
	4	5,6	12,0	46	0,35	0,23	152
	5	6,2	5,6	110	0,30	0,50	60
Ovăz	3	10,8	10,1	107	0,17	0,27	63
Sfeclă furajeră	2	58,9	49,4	119	0,03	0,05	60
	3	57,0	72,3	78	0,03	0,03	100

la aceeaşi cantitate de substanţă activă (1 kg P_2O_5), în toate cazurile, cu excepţia condiţiilor de la lotul experimental nr. 4. Aceasta se explică în primul rînd prin sporurile de recoltă mai mari pentru 1 kg P_2O_5 conţinut în termofosfat, decît pentru 1 kg P_2O_5 conţinut în superfosfat, precum şi prin preţul de revenire al unui kg P_2O_5, mai mic în termofosfatul alcalin decît în superfosfat.

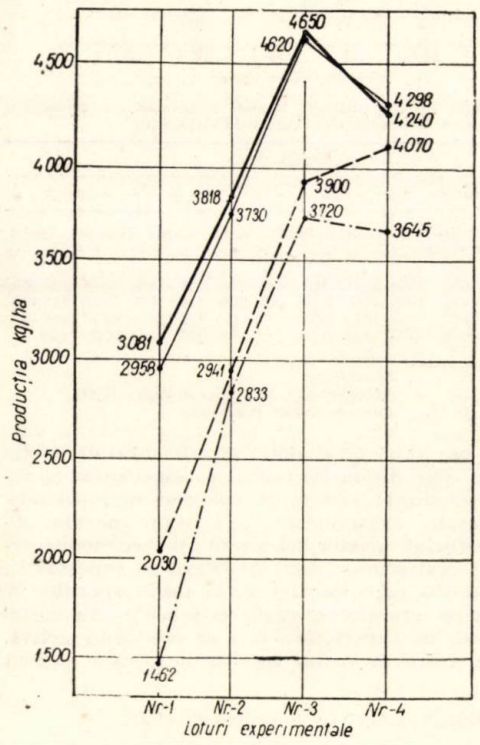


Fig. 2. Graficul producţiilor obţinute la grîul de toamnă cu nitrocalcar şi azotat de amoniu. Doza = 50 kg/ha N_2

Ipoteza	Loturi experimentale									
	nr. 1		nr. 2		nr. 3		nr. 4		nr. 5	
	kg/ha	Indici	kg/ha	Indici	kg/ha	Indici	kg/ha	Indici	kg/ha	Indici
Nitrocalcar	2 566	160 104	2 480	130 106	2 098	117 100	2 220	118 92	3 276	113 92
Azotat de amoniu	2 450	153 100	2 326	122 100	2 096	117 100	2 410	128 100	3 234	111 100
Agrofond	1 780	110 –	1 999	104 –	1 866	104 –	2 055	109 –	3 017	104 –
Martor	1 600	100 –	1 906	100 –	1 796	100 –	1 880	100 –	2 902	100 –

Legendă
——— Nitrocalcar
——— Azotat de amoniu
– – – – – – Agrofond (30 kg/ha P_2O_5 + 20 kg/ha K_2O)
—— —— —— —— Parcela martor neîngrăşată

III. Rezultate privind eficienţa nitrocalcarului

Pe baza producţiilor de recoltă obţinute, se fac următoarele constatări:

a) *La grîul de toamnă* (fig. 2) nitrocalcarul a dat producţii mai mari decît azotatul de amoniu, pe solurile acide din regiunile umede, în condiţiile loturilor experimentale nr. 1 şi nr. 2, depăşind producţiile celui din urmă cu 4–6%.

În condiţiile loturilor experimentale nr. 3 şi nr. 5, producţiile realizate cu nitrocalcar sînt foarte apropiate de cele realizate cu azotat de amoniu, iar în condiţiile lotului experimental nr. 4, producţia realizată cu azotat de amoniu a fost superioară celei realizate cu nitrocalcar, cu 8%.

Administrarea succesivă a îngrăşămintelor cu azot (o treime din doză la însămînţare şi două treimi primăvara,

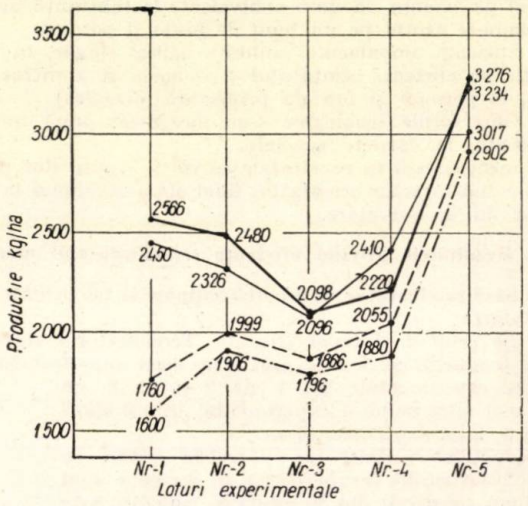


Fig. 3. Graficul producţiilor obţinute la porumb, cu nitrocalcar şi azotat de amoniu. Doza = 50 kg/ha N_2

Ipoteza	Loturi experimentale							
	nr. 1		nr. 2		nr. 3		nr. 4	
	kg/ha	Indici	kg/ha	Indici	kg/ha	Indici	kg/ha	Indici
Nitrocalcar	3 081	210 102	3 818	134 102	4 650	125 100	4 240	116 98
Azotat de amoniu	2 958	201 100	3 730	131 100	4 620	125 100	4 298	118 100
Agrofoud	2 030	132 –	2 944	103 –	3 900	105 –	4 070	111 –
Martor	1 462	100 –	2 833	100 –	3 720	100 –	3 645	100 –

Legendă
——— Nitrocalcar
——— Azotat de amoniu
– – – – – – Agrofond (30 kg/ha P_2O_5 + 20 kg/ha K_2O)
—— —— —— —— Parcela martor neîngrăşată

pe solul îngheţat) s-a dovedit mai eficace decît administrarea integrală a dozei de îngrăşăminte, toamna.

Producţiile obţinute cu îngrăşăminte cu azot, pe parcele avînd un agrofond cu 30 kg/ha P_2O_5 şi 20 kg/ha K_2O au fost mai mari cu 11–60% decît producţiile obţinute pe parcelele martor neîngrăşate

b) *La porumb*) (fig. 3), nitrocalcarul s-a dovedit, de asemenea, superior azotatului de amoniu, în condiţiile loturilor experimentale nr. 1 şi nr. 2, depăşind producţia obţinută cu azotat de amoniu, cu 2%. În condiţiile lotului experimental nr. 2, nitrocalcarul s-a comportat asemănător azotatului de amoniu, iar în condiţiile lotului experimental nr. 4, producţia obţinută cu nitrocalcar a fost mai mică cu 2% decît aceea obţinută cu azotat de amoniu.

Producţiile realizate cu îngrăşăminte cu azot, pe parcele avînd un agrofond cu 30 kg/ha P_2O_5 şi 20 kg/ha K_2O, au fost mai mari cu 16–100% decît producţiile obţinute pe parcelele martor-neîngrăşate.

Doza cea mai indicată de nitrocalcar, rezultă a fi de 40–50 kg/ha substanţă activă, în funcţie de cerinţele plantei şi de condiţiile pedo-climatice.

Din punct de vedere economic, rezultatele sînt cele consemnate în tabela 3, în care s-a ţinut seamă de preţul de revenire al unui kg N_2 în nicrocalcar şi azotat de amoniu, şi din care reiese:

Tabela 3

COSTURILE COMPARATIVE ALE SPORURILOR DE RECOLTĂ OBŢINUTE CU NITROCALCAR ŞI AZOTAT DE AMONIU

Cultura	Lot experimental	kg spor total pe 1 kg N_2		col 3 / col 4 %	Cost lei/kg spor		col 6 / col 7 %
		nitrocalcar	azotat		nitrocalcar	azotat	
1	2	3	4	5	6	7	8
Grîu de toamnă	1	20,2	17,2	117	0,10	0,12	83
	2	16,2	11,1	146	0,12	0,19	63
	3	14,3	14,8	96	0,14	0,14	100
	4	4,1	8,8	46	0,50	0,24	208
	5	10,5	7,7	136	0,19	0,28	67
Porumb boabe	1	21,2	23,9	110	0,08	0,09	88
	2	17,5	15,7	111	0,12	0,14	85
	3	15,0	14,4	104	0,13	0,15	86
	4	3,4	4,5	75	0,60	0,48	125

La grîul de toamnă, sporul de recoltă pentru 1 kg substanţă activă a variat la nitrocalcar între 4,1 şi 20,2 kg, fiind superior pe soluri puternic acide (lotul experimental nr. 1) şi mai mic pe sol alcalin de stepă (lotul experimental nr. 4). În aceleaşi condiţii de experimentare, sporul de recoltă pentru 1 kg substanţă activă este mai mare la nitrocalcar decît la azotat de amoniu (117—146%), cu excepţia loturilor experimentale nr. 3 şi nr. 4, unde este inferior (96—46%).

Costurile unui kg spor de recoltă, obţinut la 1 kg substanţă activă, sînt mai mici la nitrocalcar (63—83%) decît cele de la azotat de amoniu, cu excepţia loturilor experimentale nr. 3 şi nr. 4.

La porumb, situaţia este identică, adică sporurile de recoltă obţinute la 1 kg substanţă activă sînt mai mari la nitrocalcar decît la azotat de amoniu, iar costurile unui kg spor sînt mai mici pentru primul tip de îngrăşămînt, cu excepţia lotului experimental nr. 4, unde situaţia este inversă.

În concluzie, rezultă că nitrocalcarul manifestă o eficienţă superioară azotatului de amoniu, pe solurile acide, şi se comportă practic asemănător în condiţiile lotului experimental nr. 3 şi inferior în condiţiile lotului experimental nr. 4.

IV. Rezultate privind eficienţa amoniacului anhidru

Experimentarea amoniacului anhidru s-a făcut pe loturile experimentale nr. 2 şi nr. 3, unde, pentru studii, s-a aplicat metoda în fîşii pe parcele de 100 m² (recoltabil 50 m²) şi cu patru repetiţii. Rezultatele obţinute duc la următoarele concluzii:

Pe lotul experimental nr. 2, eficienţa amoniacului s-a încercat la cultura de porumb boabe, constatîndu-se (tabela 4) că producţia cea mai mare s-a obţinut la doza de 50 kg/ha substanţă activă, sau 60 kg amoniac anhidru la ha (varianta a III-a), care a dat o producţie de 3 980 kg boabe la ha, adică cu 36% mai mult decît parcela martor. Sporul de recoltă la 1 kg substanţă activă a fost de 21 kg boabe.

La cultura de orz (tabela 5) producţia cea mai mare s-a realizat tot cu 50 kg/ha N_2 în amoniac anhidru (varianta a II-a), la care s-a obţinut cantitatea de 2 280 kg boabe la ha, adică cu 17% mai mult decît pe parcela martor şi cu 4% mai mult decît în varianta a III-a, unde s-a incorporat aceeaşi cantitate de substanţă activă, sub formă de nitrocalcar.

Pe lotul experimental nr. 3, s-a studiat eficienţa amoniacului anhidru, comparativ cu aceea a azotatului de amoniu şi a nitrocalcarului, aplicate la un soi de porumb portocaliu, în doză de 50 kg/ha substanţă activă.

După rezultatele obţinute se constată că (tabela 6) producţia realizată cu amoniac a fost cu 3% mai mare decît producţia realizată cu azotat de amoniu şi cu 4% mai mare decît aceea obţinută cu nitrocalcar.

Ţinînd seamă de sporul de boabe obţinut la 1 kg substanţă activă, producţiile pot fi considerate practic egale.

În general, pe parcelele tratate cu cele trei tipuri de îngrăşăminte cu azot sau realizat producţii cu 28—33% mai mari decît producţiile obţinute pe parcelele martor.

Tabela 4

REZULTATELE OBŢINUTE CU AMONIAC ANHIDRU, APLICAT LA CULTURA DE PORUMB (LOTUL EXPERIMENTAL Nr. 2)

Varianta	Tratament	Producţia realizată, în kg la ha				Producţia relativă, %	Spor boabe la 1 kg N_2, %
		M ± m	m %	D ± mD	S		
I	Martor netratat	2 290 ± 24	0,8	—	—	100	—
II	30 kg N_2 amoniac	3 690 ± 37	1,0	770 ± 44	17	122	25,6
III	50 kg N_2 amoniac incorporat la semănat	3 980 ± 40	1,0	1060 ± 46	23	136	21,2
IV	50 kg N_2 amoniac incorporat cu 10 zile înainte de semănat	3 800 ± 17	0,5	980 ± 29	33	130	19,6

Tabela 5

REZULTATELE OBŢINUTE CU AMONIAC ANHIDRU APLICAT LA CULTURA DE ORZ (LOTUL EXPERIMENTAL Nr. 2)

Varianta	Tratament	Producţia realizată, în kg la ha				Producţia relativă, %	Spor boabe la 1 kg substanţă activă, %
		M ± m	m	D ± mD	S		
I	Martor netratat	1 940 ± 27	2,3	—	—	100	—
II	50 kg/ha N_2 în amoniac	2 280 ± 23	1,0	340 ± 35	9,6	117	6,8
III	50 kg/ha N_2 în nitrocalcar	2 180 ± 28	1,2	240 ± 38	6,3	112	4,8

Tabela 6

REZULTATELE COMPARATIVE OBŢINUTE CU AMONIAC ANHIDRU, AZOTAT DE AMONIU ŞI NITROCALCAR LA CULTURA DE PORUMB (LOTUL EXPERIMENTAL Nr. 3)

Varianta	Tratament	Producţia rezultată, în kg la ha				Producţia relativă, %	Spor boabe porumb la 1 kg substanţă activă, %
		M ± m	m%	D ± mD	S		
I	Martor netratat	1 785 ± 87	4,8	—	—	100,0	—
II	50 kg/ha N_2 amoniac	2 383 ± 34	1,0	598 ± 93	6,4	133,5	11,9
III	50 kg/ha azotat de amoniu	2 326 ± 47	2,0	541 ± 99	5,4	130,3	10,8
IV	50 kg/ha nitrocalcar	2 298 ± 58	2,5	513 ± 104	4,9	128,7	10,2

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN ANII 1957 ȘI 1958 PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE

Prof. ing. D. Davidescu și ing. D. Teaci

De la primele experiențe făcute cu îngrășăminte minerale la noi în țară, în anul 1866, și pînă în prezent s-a acumulat un bogat material faptic. În ultimii doi ani, atît în institutele de cercetări și cele de învățămînt, cît și în gospodăriile de stat și colective, s-au făcut numeroase experiențe. Astfel la stațiunile ICAR, la plantele de cîmp, s-a făcut în anul 1957 un număr de 120 experiențe, iar în anul 1958, un număr de 130 experiențe, pe lîngă experiențele care s-au făcut la institutele de învățămînt superior, institutul pentru cultura porumbului și gospodăriile de stat și colective.

Datorită bogăției materialului experimental, în cele de mai jos se prezintă un număr de experiențe cu ciclu încheiat, sau rezultate din producție, fără caracter strict experimental, din mai multe localități din țară, situate pe cele mai diverse tipuri și varietăți de soluri și diferite condiții climatice.

Tabela 1

Nr. crt.	Tema experienței	Condiții de experimentare*)	Sporuri de recoltă față de neîngrășat		Doze kg/ha	Epoci de aplicare	Observații
			kg/ha	%			
0	1	2	3	4	5	6	7
	I. Grîu de toamnă						
1	Eficiența comparativă a termo- și superfosfatului	1	373	22	P_{40} (în termo)	–	Eficiența $\frac{\text{termo}}{\text{super}} \times 100 = 92\%$
			405	24	P_{40} (în super)		
		3	96	3	P_{40} (în termo)	–	Eficiența $\frac{\text{termo}}{\text{super}} \times 100 = 57\%$
			196	6	P_{40} (în super)		
2	Eficacitatea comparativă a fosfoghipsului și a superfosfatului	5	672	45	P_{47} (în fosfor)	–	
			542	36	P_{32} (în super)		
3	Dozele de superfosfat în prezența Mn și Mg	6	516	21	P_{320}	–	Mg a sporit ușor recolta
4	Îngrășăminte la grîu după porumb	5	644	26	$N_{64}P_{24}$	Ins. 1/2 Tm + 1/2 Pr sau 1/1 Pr	
		7	744 – 1 036	49 – 66	$Gg_{20} + N_{30}P_{20}K_{20}$	–	
			910	58	$Gg_{20} + N_{30}$	–	
5	Epoca aplicării îngrășămintelor minerale	5	258 – 666	17 – 44	N_{40}	1/1 Pr	
					P_{40}	1/2 Tm + 1/2 pe rînd la semănat	
					K_{20}	1/1 Tm	
		6	264 – 666	21 – 40	$N_{30} + P_{20} \times K_{20}$	PK toamna	
6	Eficiența reziduului de feromangan pe fond de de NKP	5	224	15	200 kg reziduu $+ N_{33}P_{35}K_4O$	–	Reziduu cu 14% Mn, 10,5 % Fe
7	Eficacitatea îngrășămintelor la cultura irigată	8	933	30	N_{40}	1/1 Pr	–
					$P_{?0}$	40 Tm + 16 Ex + 24 Pr	
8	Eficacitatea superfosfatului granulat dat sub brazdă	7	285 – 624	14 – 31	P_{20}	toamna sub brazdă	În superfosfat granulat
9	Eficiența îngrășămintelor minerale	3	385	22	$P_{35}N_{35}$	–	
			600	40	N_{35}	–	
10	Eficiența îngrășămintelor și amendamentelor	11	1 320	238	$Gg_{20} + 10$ t $CaO + N_{50}P_{50}K_{50}$	–	
			245	30	10 t CaO	–	
			843	90	$N_{50}P_{32}K_{32}$	–	
			1 099	117	$N_{36}P_{48}K_{48}$	–	
11	Eficiența îngrășămintelor minerale	12	300	9	$N_{35}P_{64}$	–	
	II. Grîu de primăvară						
1	Nutriția extraradiculară cu NPK	5	103	6	$N_{35}P_{16}K_{40}$	extraradicular prin împrăștiere	soluție 3% în apă la înfrățire
			141	8	$N_{35}P_{18}K_{40}$		
2	Efectul prelungit al îngrășămintelor minerale și organice aplicate la porumb	5	280 – 529	21 – 40	–	–	–

Nr. crt.	Tema experienței	Condiții de experimentare*)	Sporuri de recoltă față de neîngrășat		Doze kg/ha	Epoci de aplicare	Observații
			kg/ha	%			
0	1	2	3	4	5	6	7
	III. Orz de toamnă						
1	Eficiența îngrășămintelor organice și minerale	1	1 442	54	$Gg_{20}+N_{40}P_{30}K_{20}$	—	—
			1 155	43	$N_{40}P_{30}K_{20}$	—	—
			(787)	(30)	—		aportul îngrășămintelor minerale pe fond îngrășăminte organice
2	Eficiența îngrășămintelor minerale	3	470–536	19–21	N_{60}	1/2 Is+1/2 Br	—
					P_{30}	1/3 Tm+1/3 pe rînd+1/3 Br	—
					K_{20}	1/1 Tm	—
		6	389	16	N_{30}	1/1 la înfrățire	—
			543	22	N_{30}	1/1 If	—
					P_{30}	1/2 Tm+1/2 Br	—
					K_{20}	1/2 Tm+1/2 Br	—
	IV. Orz de primăvară						
1	Influența gunoiului de grajd și a îngrășămintelor minerale	6	739	51,7	$Gg_{20}+N_{40}P_{30}K_{20}$	—	—
	V. Ovăz						
L	Eficiența îngrășămintelor minerale	6	310–426	22–30	N_{30}	1/2 Ex+1/2 Br	—
					P_{22}	2/3 Tm+1/3 Ex	—
					K_{20}	1/1 Tm	—
			374	27	N_{20}	1/1 Pr	—
2	Eficiența comparativă a termo- și superfosfatului	6	136	9	P_{40} (în super)	—	—
					$P_{40=60}$ (în termo)	—	Nu a reacționat
	VI. Porumb						
1	Epoca aplicării îngrășămintelor minerale	1	232	5,5	N_{80}	1/1 Tm	
			417	10	P_{60}	1/2 Tm+1/2 If	
			491	12	N_{80} P_{60} K_{60}	1/1 Tm	
		3	494	6	N_{80}	1/2 la trei frunze + 1/2 If sau 1/2 Ex+1/2 If	
			358–597	5–8	N_{80}	1/2 la trei frunze+ 1/2 If	
					P_{60}	1/2 Ex + 1/2 If	
			375–746	5–11	N_{80}	1/1 Ex	
					$P_{60}\times K_{60}$	1/2 Tm	
			84–284	3–10	K_{60}	1/2 Tm+1/2 Ex	
			383–516	14–19	$N_{80}P_{66}K_{60}$	1/1 Tm	
		7	235–524	4–10	N_{80}	1/2 Ex+1/2 la 3 frunze	
			336	6	P_{60}	1/1 Tm	
		4	473–1 033	7–17	N_{80}	—	
			1 485	25	N_{80}	1/1 Ex	
					P_{60}	1/1 Tm	
			1 779	34	N_{80}	1/1 Ex	
					$P_{60}K_{60}$	1/1 Tm	
2	Epoca aplicării NPK	2	181–601	6–20	N_{80}	1/2 Ex+1/2 la 3 frunze	
					$P_{60}K_{60}$	1/1 Tm	
		5	518–619	15–18	N_{60}	1/1 Ex+1/2 la 4–6 frunze	
					P_{40}	1/1 Tm	
3	Eficiența îngrășămintelor minerale pe fond de îngrășăminte organice	5	272–841	8–26	$Gg_{20}+P_{30}$	1/1 Tm	
					N_{80}	1/2 Ex + 1/2 If	
					P_{45}	1/3 Ex + 2/3 If	
4	Îngrășăminte cu microelemente	3	679	30	0,07% $MnSO_4$	—	
			256	5	0,06% $ZnSO_4$	—	În soluție + prăfuire
5	Eficiența microelementelor	2	188–405	4–9	soluție 0,02% acid boric	—	Umectare
						—	
		13	147–1 040	4–21	soluție 0,02% acid boric	—	Umectare
			502–699	12–13	0,02% azotat de uranil	—	Umectare
			229	7	0,02% azot de uranil	—	Umectare
			310	7	molibden	—	Umectare
			1 022	28	zinc	—	Umectare
			579	14	mangan		
6	Epoca aplicării îngrășămintelor NPK în condiții de irigare	8	1 058	20	N_{80}	1/2 Ex+1/2 If	
					P_{60}	1/2 Ex+1/2 If	
					K_{60}	1/2 Ex+1/2 la 3 frunze	
7	Îngrășare de bază	3	820	38	$N_{60}P_{32}$	—	
8	Metode de îngrășare	2	371	10	$N_{50}P_{32}$	sub extirpator	
			1 289	28	P_{16}	1/1 la cuib	
			1 144	19	$N_{18}P_{8}$	1/2 la cuib + NP extraradicular	
9	Efectul prelungit al îngrășămintelor minerale și organice aplicate la ierburi	8	568–1 178	10–20	$Gg\ 20_{20}+P_{20}K$	toamna	

Nr. crt.	Tema experienței	Condiții de experimentare *)	Sporuri de recoltă față de nefngrășat kg/ha	Sporuri de recoltă față de nefngrășat %	Doze kg/ha	Epoci de aplicare	Observații
0	1	2	3	4	5	6	7
10	Eficiența îngrășămintelor minerale	1	480	10	$N_{32}P_{64}$	–	
			446	12	$N_{64}P_{64}K_{80}$	–	
		2	290	9	P_{100}	–	pe fundul brazdei
			698	19	$N_{50}P_{32}K_{20}$	–	pe fundul brazdei
			686	17	P_{32}	–	pe fundul brazdei
			511	14	P_{150}	–	pe fundul brazdei
			312	8	N_{100}	–	pe fundul brazdei
		4	201	7	N_{50}	–	
			432	16	N_{100}	–	pe fundul brazdei
			593	22	$N_{150}P_{100}$	–	pe fundul brazdei
			345	9	N_{100}	–	
			862	25	N_{150}	–	
		5	227	8	P_{64}	–	pe fundul brazdei
		9	395	5	P_{32}	–	
			293	6	P_{64}	–	
		10	255	17	$N_{50}P_{32}$	–	
		11	2 640	37	$N_{48}P_{32}$	1/1 la semănat	
			1 683	46	$N_{24}P_{16}$	1/1 în timpul preparației	
			983	56	N_{100}	–	
			1 073	61	N_{200}	–	
			1 328	75	$N_{200}P_{48}$	–	
11	Eficiența îngrășămintelor minerale	2	751 – 799	16 – 22	N_{68} P_{68}	1/2 Ex + 1/2 suplimentar 1/2 Ex + 1/2 suplimentar	
12	Eficiența îngrășămintelor minerale în condiții de irigare	12	987	27	N_{46}	–	
			1 237	31	N_{96}	–	
			1 505	40	$N_{96}P_{96}K_{40}$	–	
			2 080	52	$Gg_{40}+N_{96}P_{96}K_{40}$	–	
		5	1 571	35	N_{100}	–	
	VII. Cartofi						
1	Dozele îngrășămintelor de bază la culturile irigate	8	6 682	61	$Gg_{20}+N_{40}$ $P_{30}K_{20}$	1/1 Ex 1/1 Tm	
2	Eficiența îngrășămintelor minerale aplicate pe fond gunoi de grajd	2	10 097	46	Gg_{40} N_{70} P_{50} K_{40}	1/2 Tm + 1/2 Pr 3/7 Ex + 4/7 Imb 3/5 la cuib + 2/5 Imb 1/2 Ex + 1/2 Imb	
			9 376	44	Gg_{20} N_{120} P_{120}	50 Ex + 35 pe rînd + 35 Imb 30 Tm + 40 Ex + 25 pe rînd + 25 Imb	
					K_{140}	20 Tm + 60 Ex + 30 pe rînd + 30 Imb	
			6 852	32	N_{120} $P_{120}K_{140}$	20 Tm + 60 Ex + 30 pe rînd + 30 Imb	
3	Eficiența îngrășămintelor minerale	4	3 257 – 8 429	15 – 40	$N_{120}K_{60}$		
		12	2 272	12	$N_{35}P_{64}$	–	
4	Epoca aplicării îngrășămintelor NPK	2	3 007 – 4 487	14 – 21	N_{60} P_{30} K_{60}	1/2 Ex + 1/2 pe rînd 2/3 Tm + 1/3 Imb 1/2 Tm + 1/2 Imb	
5	Nutriția suplimentară extradiculară	2	1 052	5	–	–	La zeama bordeleză s-a adăugat 0,5 % N + 1,5 % P_2O_5 + 1 % K_2O
6	Eficiența comparativă a azotatului de amoniu (AA) și nitrocalcarului (KS)	4	2 700	13	N_{60} (în AA)	–	Eficiența $\frac{KAS}{AA} \times 100 = 62\ \%$
			2 813	13,2	N_{60} (în KAS)	–	
		11	3 802	21	N_{60} (în AA)	–	
			2 354	13	N_{60} (în KAS)	–	
7	Eficiența reziduului de feromangan pe fond de NPK	5	1 090	7,8	125 reziduu de de feromangan	–	
		4	1 292 – 1 417	5,4 – 6	30 Mg SO_4	la cuib	
	VIII Sfecla de zahăr						
1	Epoca aplicării îngrășămintelor	5	7 890	44	N_{60} P_{30}	1/2 Ex + 1/2 la 6 frunze 1/2 Tm + 1/2 pe rînd	
		3	6 274	26	N_{60} P_{40}	1/2 Ex + 1/2 la 6 frunze 3/4 Tm + 1/4 pe rînd	
		2	2 500 – 21378	14 – 151	N_{60} P_{40}	1/2 Ex + 1/2 la 6 frunze 1/2 Ex + 1/2 la încheierea rîndului	
					K_{60}	1/2 Ex + 1/2 la încheierea rîndului	
			18 879	133	N_{60} P_{40}	1/2 Ex + 1/2 la 6 frunze 3/4 Tm + 1/4 pe rînd	

urmare tabela 1

Nr. crt.	Tema experienței	Condiții de experimentare *)	Sporuri de recoltă față de neîngrășat		Doze kg/ha	Epoci de aplicare	Observații
			kg/ha	%			
0	1	2	3	4	5	6	7
2	Eficiența reziduului de feromagan pe fond NPK	5	2 600	14	125–250 reziduu		
3	Efectul prelungit al îngrășămintelor aplicate la grîu în condiții de irigare	8	3 475	16,6	$N_{10}P_{60}K_{60}$	–	aplicate anterior la grîu
4	Eficiența microelementelor	13	1 870	9	0 02% azotat de uranil	–	
			1 786	–	molibden	–	tratament umed
			1 826	9	zinc	–	tratament umed
5	Eficiența îngrășămintelor aplicate la cuib	14	9 018	94	N_{33}	–	la cuib
			5 544	56	P_{24}	–	la cuib
			17 150	179	$N_{30}P_{24}$	–	la cuib
6	Eficiența îngrășămintelor în condiții de irigare	5	10 380	22	$N_{70}P_{64}K_{60}$	–	
			17 250	37	$Gg_{30}+N_{200}+P_{64}+K_{60}$	–	
	IX. Floarea soarelui						
1	Epoca aplicării îngrășămîntului	3	138	7,2	P_{40}	1/2 Ex+1/2 la cuib	
			118	6,8	K_{80}	1/2 Tm+1/2 la cuib	
			264	15	N_{90}	2/3 Tm + 1/3 Ex	
					$P_{40}K_{80}$	1/1 Tm	
		1	147–430	6,2–18,6	P_{40}	1/1 Tm	
	X. Bumbacul						
1	Eficiența îngrășămintelor minerale și organice	9	160–267	10–18	$Gg_{20}+N_{40}P_{40}$	–	
2	Eficiența îngrășămintelor în raport cu sistemul de lucrare	9	153	10	$N_{80}P_{60}K_{40}$	–	incorporat la 20 cm
3	Eficiența microelementelor aplicate extraradicular	9	62	4	$MgSO_4+MgCl_2+Na_2B_4O_7$	–	
4	Eficiența îngrășămintelor aplicate pe faze de vegetație, pe fond	9	236	18	$Gg_{20}+N_{40}$	1/1 Imb	
					P_{50}	2/5 Tm+1/5 pe rînd + 2/5 Imb	
5	Eficiența îngrășămintelor aplicate pe faze de vegetație, fără fond	9	405	28	K_{20}	1/1 Imb	
					N_{50}	1/5 Ex+2/5 la 4 frunze + 3/5 Imb	
					P_{30}	2/3 Tm+1/3 pe rînd	
					K_{30}	1/2 Tm+1/2 Imb	
	XI. În de fuior						
1	Epoca aplicării îngrășămintelor după ierburi	2	580	16	N_{60}	1/2 Ex+1/2	în fază de brădișor
					P_{60}	1/3 Tm+1/3 Ex+1/3	în fază de brădișor
					K_{45}	1/3 Tm+1/3 Ex+1/3	în fază de brădișor
			460	12	$P_{60}K_{45}$	1/1 Tm	
	XII. Viță de vie						
1	Eficiența îngrășămintelor minerale	2	3 450	14	$N_{150}P_{250}K_{150}$	–	
			6 450	59	$Gg_{40}+N_{120}P_{180}K_{120}$	–	
		15	2 050	21	$N_{100}P_{150}K_{50}$	–	
			2 200	15.5	$N_{120}P_{180}K_{120}$	–	pe fond de Gg_{40}

Legenda:

*) Tipuri de sol: *1* – cernoziom castaniu; *2* – cernoziom degradat; *3* – cernoziom ciocolatiu *4* – lăcoviște; *5* – sol brun roșcat de pădure; *6* – cernoziom foarte puternic degradat; *7* – cernoziom castaniu; *8* – sol bălan de stepă irigat; *9* – cernoziom levigat; *10* – sol brun de pădure; *11* – podzol gleizat; *12* – soluri aluviale; *13* – sol brun podzolit; *14* – soluri aluviale podzolite; 15 – sol brun erodat.

$P=P_2O_5$; $N=N_2$; Tm – toamnă; Pr = primăvară; Gg = gunoi de grajd, doza fiind exprimată în t/ha; $K=K_2O$; Ex = sub extirpator; Is = la însămînțare Br = în fază de burduf; If = la înflorire; Imb = începutul înfloririi, îmbobocire.

Concluzii

Din analiza datelor de mai sus se desprinde concluzia că în cele mai multe cazuri, sporurile obținute prin aplicarea îngrășămintelor sînt asigurate și aduc beneficii însemnate. Sînt însă unele cazuri izolate, cînd sporurile sînt relativ mici, mai ales atunci cînd și ceilalți factori de vegetație nu sînt într-o situație armonică (apa, reacția solului).

Sporurile cele mai mari și mai organizate se obțin în formele mai umede, atunci cînd pe lîngă îngrășăminte, se asigură corectarea acidității ridicate a solurilor și se aplică și îngrășăminte organice.

Dintre plantele de cultură care valorifică mai eficient îngrășămintele primite se poate considera grîul de toamnă și sfecla de zahăr, care în toate condițiile au reacționat pozitiv la dozele de îngrășăminte aplicate.

Porumbul valorifică mai puțin bine îngrășămintele în zona solurilor cu mare fertilitate naturală — însă reacționează foarte bine la aplicarea îngrășămintelor pe solurile mai puțin bine aprovizionate în elemente fertilizante.

O concluzie de mare importanță este aceea că pe solurile acide este absolut necesară aplicarea prealabilă a amendamentelor cu calcar și numai după aceea, folosirea îngrășămintelor chimice și mai ales a celor cu fosfor.

REZULTATE OBȚINUTE ÎN UNITĂȚILE AGRICOLE SOCIALISTE, PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR

Ing. V. Bulinaru

G.A.S. — Urleasca este situată pe un cernoziom ciocolatiu, cu orizontul de humus profund și moderat de bogat. Solul are o textură mijlocie, permeabilitate bună, fertilitate bună pînă la foarte bună, reacție neutră către slab alcalină (*p*H 7,0—7,4) și apa freatică la 6—8 m. Gospodăria se află sub influența climatului continental excesiv, cu oscilații de temperatură între +39°C — maxima în luna iulie — și —31°C — minima în luna februarie. Cantitatea anuală de precipitații este de 380,9 mm, cu o repartizare defectuoasă.

Experiențele s-au făcut pe parcele de $3 \times 12 = 36$ m² pentru grîu și de $4 \times 18 = 72$ m² pentru porumb sau pe parcele de $4{,}20 \times 30 = 126$ m², cînd s-au aplicat îngrășăminte organice. Toate experimentele au fost făcute în șase repetiții.

Experiențele au avut loc în anii 1956 — 1957 și 1957 — 1958, la culturile de grîu și porumb.

A. Experiențe cu îngrășăminte organice și minerale, combinate.

a) Rezultatele obținute la grîul de toamnă. În anul 1956—1957, planta premergătoare a fost grîul de toamnă, care s-a recoltat la 29 iulie; la 20 septembrie s-au administrat îngrășămintele într-o arătură de 18—20 cm și la 19 octombrie s-a semănat. În anul 1957—1958, planta premergătoare a fost porumbul, care s-a recoltat la 4 octombrie, iar la 8 octombrie s-au administrat îngrășămintele într-o arătură de 18—20 cm, semănatul făcîndu-se la 9 octombrie.

Rezultatele experiențelor sînt menționate în tabela 1.

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE COMBINATE CU ÎNGRĂȘĂMINTE ORGANICE, LA GRÎU DE TOAMNĂ

Varianta	Producția			
	1956—1957		1957—1958	
	kg/ha	%	kg/ha	%
1. Martor neîngrășat	2 793	100	2 641	100
2. Bălegar proaspăt, 10 t/ha	2 780	99,53	2 925	110,75
3. Bălegar fermentat, 10 t/ha	2 805	100,42	2 942	111,39
4. Bălegar proaspăt, 20 t/ha	2 864	102,74	3 033	114,84
5. Bălegar fermentat, 20 t/ha	2 917	104,44	3 166	119,87
6. Bălegar proaspăt, 10 t/ha + P_1	2 911	104,22	2 900	109,80
7. Bălegar fermentat, 10 t/ha + P_1	3 107	111,24	2 825	106,96
8. Bălegar proaspăt, 20 t/ha + P_1	3 100	110,99	3 092	117,07
9. Bălegar fermentat, 20 t/ha + P_1	3 196	114,50	3 142	111,97
10. Bălegar fermentat 20 t/ha + P_1 + N_1 la desprimăvărare	3 060	109,56	—	—
11. Bălegar proaspăt, 40 t/ha	—	—	3 208	121,46
12. Bălegar fermentat, 40 t/ha	—	—	3 458	130,93

P_1 = 200 kg/ha superfosfat; N_1 = 100 kg/ha azotat de amoniu

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE, COMBINATE CU ÎNGRĂȘĂMINTE ORGANICE, LA PORUMB

Varianta	Producția de boabe cu 14% umiditate			
	1956—1957		1957—1958	
	kg/ha	%	kg/ha	%
1. Martor neîngrășat	4 363	100,00	4 542	100,00
2. Bălegar proaspăt, 10 t/ha	4 259	97,62	5 032	110,78
3. Bălegar fermentat, 10 t/ha	4 192	96,08	5 081	111,87
4. Bălegar proaspăt, 20 t/ha	4 238	97,13	5 121	112,75
5. Bălegar fermentat, 20 t/ha	4 403	100,92	5 088	112,02
6. Bălegar proaspăt, 10 t/ha + P_1	4 438	101,71	5 035	110,85
7. Bălegar fermentat, 10 t/ha + P_1	4 450	101,99	4 937	108,70
8. Bălegar proaspăt, 20 t/ha + P_1	4 695	107,60	5 017	110,46
9. Bălegar fermentat, 20 t/ha + P_1	4 683	107,83	5 118	112,68
10. Bălegar fermentat, 20 t/ha + P_2 + N_1	4 445	101,87	—	—
11. Bălegar proaspăt, 20 t/ha + P_2 + N_1	4 521	103,62	—	—
12. Bălegar proaspăt, 40 t/ha	—	—	5 169	113,80
13. Bălegar fermentat, 40 t/ha	—	—	5 479	120,63

P_1 = 200 kg/ha superfosfat; P_2 + 400 kg/ha superfosfat; N_1 — 100 kg/ha azotat de amoniu.

b) Rezultatele obținute la porumb. În anul 1956—1957, planta premergătoare a fost grîul de toamnă; îngrășămintele s-au administrat la 5 și 6 noiembrie, printr-o arătură de 18—20 cm, iar la 2 mai s-a semănat. În anul 1957—1958, planta premergătoare a fost ovăzul; îngrășămintele s-au administrat printr-o arătură de 18—20 cm, iar semănatul s-a făcut la 28 aprilie.

Rezultatele experiențelor sînt menționate în tabela 2.

B. Experiențe cu îngrășăminte minerale în doze obișnuite.

a) Rezultatele obținute la grîul de toamnă. În anul 1956 — 1957, planta premergătoare a fost grîul de toamnă, iar în anul 1957—1958, planta premergătoare a fost porumbul; terenul a fost pregătit ca și în experiențele precedente și semănatul s-a făcut în aceleași zile.

Rezultatele sînt menționate în tabela 3.

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE ÎN DOZE OBIȘNUITE, LA GRÎU

Varianta	Producția			
	1956—1957		1957—1958	
	kg/ha	%	kg/ha	%
1. Martor neîngrășat	2 399	100,00	2 659	100,00
2. P_1	2 783	116,00	2 525	94,66
3. P_2	2 868	119,55	2 775	104,56
4. N_1	2 404	100,21	3 225	121,28
5. N_2	2 443	101,83	3 300	124,10
6. P_1 + N_1	2 699	112,50	—	—
7. P_2 + N_1	2 950	122,96	3 458	130,04
8. P_1 + N_2	2 678	111,63	3 333	125,34
9. P_2 + N_2	2 972	123,46	3 400	127,86
10. P_1 + N_1 la desprimăvărare	2 523	105,16	—	—
11. P_2 + N_2 + K_1	—	—	3 483	130,98
12. P_2 + N_2 + K_2	—	—	3 458	130,04

P_1 = 200 kg/ha superfosfat N_1 = 100 kg/ha azotat de amoniu
P_2 = 400 kg/ha superfosfat N_2 = 200 kg/ha azotat de amoniu
K_1 = 100 kg/ha sare potasică K_2 = 200 kg/ha sare potasică

b) Rezultatele obținute la porumb. Planta premergătoare, pregătirea terenului și însămînțarea, s-au făcut ca la experiențele cu îngrășăminte organice.

Rezultatele sînt menționate în tabela 4.

Tabela 4

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE ÎN DOZE OBIȘNUITE, LA PORUMB

Varianta	Producția de boabe cu 14% umiditate			
	1956—1957		1957—1958	
	kg/ha	%	kg/ha	%
1. Martor neîngrășat	4 090	100,00	3 566	100,00
2. N_1	3 968	97,04	3 571	100,14
3. N_2	3 944	96,43	3 458	96,97
4. P_1	4 229	103,31	3 455	96,89
5. P_2	4 313	105,46	3 692	103,53
6. N_1 + P_1	4 367	106,77	3 642	102,13
7. N_1 + P_2	4 498	109,97	3 675	103,06
8. N_2 + P_1	4 382	107,13	3 666	102,80
9. N_2 + P_2	4 311	105,40	3 786	106,17
10. N_1 toamna + N_1 primăvara	3 895	95,23	—	—
11. N_1 toamna + P_2 primăvara	4 189	102,42	—	—
12. N_2 + P_2 + K_1	—	—	3 921	109,95
13. N_2 + P_2 + K_2	—	—	4 012	112,51

P_1 = 200 kg/ha superfosfat P_2 = 400 kg/ha superfosfat
N_1 = 100 kg/ha azotat de amoniu N_2 = 200 kg/ha azotat de amoniu
K_1 = 100 kg/ha sare potasică K_2 = 200 kg/ha sare potasică

C. Experiențe cu îngrășăminte minerale în doze mari.

Atît la grîu, cît și la porumb, experiențele au fost făcute în condiții identice cu experiențele precedente, cu deosebirea că s-a administrat cantități mult mai mari de îngrășăminte minerale, ajungîndu-se pînă la 400 kg/ha azotat de amoniu, 400 kg/ha sare potasică și 1 000 kg/ha superfosfat.

Rezultatele experiențelor sînt redate în tabela 5 pentru grîu și în tabela 6 pentru porumb.

Din rezultatele obținute în urma experiențelor executate, se pot trage următoarele concluzii:

a) Factorul minim în regiunea unde s-a experimentat este apa.

b) Solul este bine aprovizionat în substanțe nutritive;

Tabela 5

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE ÎN DOZE MARI, LA GRÎU

Varianta	Producția			
	1956–1957		1957–1958	
	kg/ha	%	kg/ha	%
1. Martor neîngrășat	2 279	100,00	2 200	100,00
2. P_3	2 915	127,90	2 500	112,61
3. P_4	2 920	128,20	2 383	107,34
4. P_5	2 950	129,44	2 258	101,71
5. N_3	2 331	102,28	3 337	150,31
6. N_4	2 062	90,47	3 317	149,41
7. $N_2 + P_3$	3 005	131,65	3 483	156,89
8. $N_2 + P_4$	3 025	132,73	—	—
9. $N_3 + P_3$	2 860	125,49	—	—
10. $N_4 + P_4$	2 828	124,08	2 880	129,72
11. $N_4 + P_5$	2 825	123,96	—	—
12. $N_3 + P_3 + K_3$	—	—	3 142	141,53
13. $N_4 + P_4 + K_4$	—	—	3 000	135,13

P_3 = 600 kg/ha superfosfat — N_3 = 400 kg/ha azotat de aminuu
P_4 = 800 kg/ha superfosfat — N_4 = 400 kg/ha azotat de amoniu
P_5 = 1 000 kg/ha superfosfat
K_3 = 300 kg/ha sare potasică — K_4 = 85 kg/ha sare potasică

totuși, îngrășămintele administrate în doze bine alese și rațional combinate dau sporuri de producție.

c) Îngrășămintele trebuie date diferențiat și pe baza cunoașterii condițiilor locale, deoarece ele reacționează diferit de la loc la loc și de la an la an.

d) Combinațiile trebuie astfel alcătuite, încît nu numai să nu întîrzie perioada de vegetație ci, din contra, să o scurteze.

e) Culturile de grîu reacționează la îngrășăminte mai bine decît cele de porumb; avantajul îngrășării culturilor de porumb se resimte însă în al doilea an și, din acest punct de vedere, este indicată mai ales în sistemul de cultură grîu-porumb.

Tabela 6

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN APLICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR ÎN DOZE MARI, LA PORUMB

Varianta	Producția de boabe cu 13% umiditate			
	1956–1957		1957–1958	
	kg/ha	%	kg/ha	%
1. Martor neîngrășat	4 428	100,00	3 846	100,00
2. N_2	3 919	88,50	4 211	109,49
3. N_4	3 807	85,97	4 366	113,52
4. P_3	4 926	111,24	4 287	111,47
5. P_4	5 199	117,41	4 429	115,16
6. P_5	5 038	112,77	4 490	116,98
7. $N_2 + P_3$	5 184	117,07	—	—
8. $N_2 + P_4$	5 575	125,90	—	—
9. $N_3 + P_3$	5 687	128,42	4 494	116,85
10. $N_4 + P_4$	5 100	115,17	4 565	118,69
11. $N_4 + P_5$	5 296	119,60	4 603	119,68
12. $N_3 + P_3 + K_3$	—	—	4 438	115,39
13. $N_4 + P_4 + K_4$	—	—	4 486	116,64

N_2 = 200 kg/ha azotat de amoniu — P_3 = 600 kg/ha superfosfat
N_3 = 300 kg/ha azotat de amoniu — P_4 = 800 kg/ha superfosfat
N_4 = 400 kg/ha azotat de amoniu — P_5 = 1 000 kg/ha superfosfat
K_3 = 300 kg/ha sare potasică — K_4 = 400 kg/ha sare potasică

DISCUȚII

Se aduc lămuriri în legătură cu problema alegerii aparatului pentru mărunțirea azotatului de amoniu (cea mai adecvată este batoza Tudor Vladimirescu) și dacă azotatul de amoniu, fiind solubil în apă, nu ar putea fi distribuit cu mașinile folosite pentru distribuirea ierbicidelor.

DIN REZULTATELE OBȚINUTE ÎN COMBATEREA CHIMICĂ A BURUIENILOR

Ing. C. Zahariade și ing. I. Badea

Se prezintă pe grupe de substanțe cîteva realizări în aplicarea ierbicidelor, precum și unele perspective în ceea ce privește substanțele noi.

1. **Preparate pe bază de 2,4–D și substanțe înrudite.** Preparatele de bază de 2,4-D au fost folosite pentru combaterea buruienilor cu frunze late ((dicotiledonate), în culturile de cereale, în doze de 0,5–2,0 kg/ha (excepțional 3 kg/ha). S-au obținut rezultate excepționale în combaterea rapiței sălbatice (în proporție de 100%) și a unor serii de buruieni în cereale păioase și porumb; de asemenea, au mai putut fi combătute pălămida, urda vacii și volbura, iar pe de altă parte samulstra în culturile de floarea-soarelui și rapița cultivată. Prin aceste combateri s-a obținut și o micșorare a rezervei de semințe din sol, cu 25–40%.

Actualmente, din cauza inconvenientelor prezentate de produsul 2,4-D sare de sodiu, se constată o tendință tot mai pronunțată de a înlocui această formă cu preparate *lichide, săruri de amine și esterii aceluiași acid*, ceea ce sporește eficacitatea. S-au făcut încercări pe cîmpuri experimentale constatîndu-se o serie de avantaje față de sarea de sodiu și anume: pătrund în plantă mai repede și în cantități mai mari, ceea ce face ca acțiunea lor să fie mai energică împotriva unor buruieni mai rezistente; cantitățile necesare pot fi reduse cu 25–50%; proprietățile muiante sînt utile în cazul folosirii aparaturii mecanizate cu debit redus pe unitatea de suprafață.

A fost sintetizat de către Institutul de Cercetări Chimice al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei — ICECHIM — *acidul 2-metil-4-clorofenoxiacetic* (2M-4C) sub formă de sare de sodiu sau potasiu, precum și sub formă de săruri de amine și a fost experimentat cu preparat lichid, cu un conținut de 10–40% în cantități de 1–4 l/ha, pentru combaterea acelorași buruieni ca și 2,4-D. În comparație cu 2,4-D a prezentat avantajul că nu stînjenește creșterea cerealelor păioase, ceea ce permite realizarea unor culturi mai mari. În lunca Dunării s-au obținut rezultate excepționale cu sporuri de 30–50% în combaterea pălămidei prin culturile de cereale păioase, mai ales în amestec cu azotat de amoniu. Adesea se folosește un amestec în părți egale din ierbicidele 2,4-D și 2M-4C.

Din punct de vedere al aplicării s-au folosit tratamentele în cursul vegetației și tratamentele înainte de răsărire.

Pentru prima categorie, mult aplicată, s-a folosit aparatura terestră — motostropitoare de diferite tipuri, atît cele cu debit mare, cît și cele cu debit redus, pe unitatea de suprafață. S-au obținut, în special la combaterea rapiței, sporuri de recoltă care au variat de la 10–150%, în raport cu gradul de îmburuienare. Acest tratament prezintă și unele inconveniente, deoarece buruienile din familia graminee lor nu sînt combătute, iar efectul poate fi compromis, dacă imediat după tratament survin ploi. De asemenea, o serie de ierbicide ca dicloralurea (Du), tricloracetatul de sodiu (TCA), simazina fenilcarbamat de izopropril (IPC), clorfenil carbamat de izopropil (CIPC) nu acționează dacă sînt aplicate prin stropire pe plante. Doze mari de 2,4-D aplicate în timpul vegetației la unele culturi (porumb, unele soiuri de orez etc.) provoacă înfrînări de creștere și uneori chiar micșorări de producție.

Tratamentele înainte de însămînțarea și înainte de răsărirea culturilor, aplicate la noi în țară în condiții de producție, au permis combaterea buruienilor anuale monocotiledonate. S-a folosit ierbicidul 2,4-D în doze de 1–3 kg/ha alături de o serie de alte ierbicide înrudite ca 2,4-D sare de amoniu și esteri, 2M-4C ,precum și unele ierbicide de contact ca dini-

triclortocresolat de sodiu, reușindu-se să se combată, în proporție de 50—100%, rapița sălbatecă în ovăz și orz, graminee (iarba bărboasă și mohorul) în culturile de porumb dicotiledonate, ca știrul și iarba grasă. Ca inconveniente ale acestui tratament se menționează pe de o parte, că reușita tratamentului este legată de compoziția solului, starea lui fizică și mai ales precipitațiile ce cad în zilele ce urmează după tratament, iar pe de altă parte remanența lor în sol.

2. **Alte ierbicide.** S-a încercat în condițiile din R.P.R. ierbicidul *4-clorfenoxiacetatul de sodiu* (4C) care prezintă în anumite cazuri o activitate mai mare decît 2,4-D. Folosind doze reduse de 0,3—0,7 kg/ha din produsul comercial, s-a putut combate în bune condiții rapița la culturile de mazăre.

S-a experimentat ierbicidul *dinitrosecundarbutilfenolatul de amoniu* (DNBF), ierbicid de contact, recomandat în culturile de mazăre, stabilindu-se necesitatea dozelor mari.

A fost preconizat și experimentat, pentru combaterea buruienilor în mazăre și trifoiul alb, ierbicidul superselectiv de tip nou, din categoria celor cu catena laterală alungită, *2-metil-4-clorofenoxibutirat de sodiu* (*Lugamex*) care a dat rezultate inferioare ierbicidului, 4C, la doze de 4—8 l/ha.

S-a încercat, în condițiile din R.P.R., *2-clor-4,6-bisetilamino* și *m-triamina* (*S-triazina* sau *Simazina*) în cantitate de 1,5—3,0 kg/ha din preparatul comercial, cu bune rezultate contra buruienilor anuale mono și dicotiledonate (iarba bărbăoasă, mohorul, iarba grasă), neavînd acțiune toxică asupra porumbului și dînd sporuri asigurate de 10—40%. Eficacitatea acestui ierbicid este în legătură cu precipitațiile atmosferice, în anii secetoși rezultatele putînd fi nule. Are o remanență mai mare în sol decît 2,4-D și poate acționa asupra culturilor următoare, în deosebi asupra grîului de toamnă.

S-a sintetizat și experimentat, recent, *acidul n-1-naftilftalanic*, cu bune rezultate împotriva buruienilor mono și dicotiledonate.

3. **Substanțele ajutătoare** (activanți și muianți) au fost adăugate în dozele de ierbicide pentru a spori eficacitatea acestora și se reduce prețul de cost.

S-au obținut rezultate pozitive, în combaterea urdei-vacii, pălămidei și altor buruieni, prin adăugarea la soluția de ierbicid a azotatului de amoniu, în cantitate de 3—10 kg/ha. De asemenea, s-a experimentat cu bune rezultate introducerea ierbicidului 2,4-D în sol, în complex cu azotat de amoniu, cianamidă de calciu și altele.

Muianții (Penetrol sau Sandovit) sînt indicați pentru a combate speciile de buruieni cu suprafața frunzelor acoperită de un strat de ceară (ex. fumariță și vărzoi) sau pîsloase (ex. neghina).

4. **Combaterea vegetației nedorite în afară de terenurile agricole.** Pentru combaterea plantei ciulin de baltă, cele mai puternice deformări au fost produse de *esterul butilic al lui* 2,4-D, precum și de un amestec de *esteri ai acizilor* 2,4-D și 2,4,5 T.

Pentru combaterea buruienilor din pajiștile alpine, care sînt adesea invadate de plante toxice ca Veratrum album (știrigoaia), Colchicum autumnale (brîndușa de toamnă) și altele, s-au obținut rezultate pe deplin satisfăcătoare prin folosirea ierbicidelor menționate mai sus.

Cele mai bune rezultate în combaterea totală a buruienilor de pe locurile necultivate și printre pietrele de pavaj au fost obținute cu o soluție de pentraclorfenol 5% în motorină.

DISCUȚII

Se aduc lămuriri la probleme ridicate, ca de exemplu: care sînt dozele de ierbicide aplicate la porumb (stropiri în cursul vegetației, cu 1,5 kg/ha și pentru tratamentul pe sol 2—3 kg/ha); dacă la administrarea ierbicidelor s-au observat influențe negative asupra caracteristicilor fizico-chimice ale solului (la tratamente timp de 2—3 ani la rînd cu 2,4-D nu s-au observat diferențe față de martori; la simazin există o remanență ceva mai îndelungată a ierbicidului); efectul simazinului asupra altor culturi decît porumbul (la culturile de cereale păioase produce o reducere a recoltei; la cele de mazăre, bumbac și floarea-soarelui, a dat rezultate bune); raportul de amestec de simazin cu 2,4-D (pe sol 1,5 kg simazin la 0,75 kg 2,4-D) etc.

INFLUENȚA ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE ASUPRA MENȚINERII SĂNĂTĂȚII CULTURILOR AGRICOLE

Dr. Ana Hulea
Laureată a Premiului de Stat

În afară de rolul pe care îngrășămintele minerale îl au în creșterea și producerea energiei vitale a plantelor, acestea au o importanță deosebită și în menținerea sănătății lor. Din acest ultim punct de vedere se tratează:

— tulburările provocate din lipsa sau excesul uneia din substanțele nutritive necesare plantelor, tulburări traduse prin diferite manifestări exterioare: ca: îngălbeniri, pături, deformări, necrozări, piticiri, ofiliri și alte boli de nutriție;

— influența pozitivă sau negativă pe care o au îngrășămintele minerale în modificarea rezistenței sau susceptibilității plantelor față de atacul paraziților și dăunătorilor.

Suplimentarea culturilor cu substanțe nutritive necesare este foarte importantă, dar cantitățile aplicate trebuie să fie foarte bine echilibrate deoarece influența unuia sau excesul altuia din elementele nutritive pot provoca efecte contrare celor așteptate.

Analizele chimice ale solului și plantelor în cultura care prezintă simptome de deficiență nutritivă precizează gradul de carență sau de exces al elementului respectiv. În ultimul timp se folosește în acest scop și o metodă biologică pentru diagnosticarea bolilor de nutriție, bazată pe sensibilitatea pronunțată a unor buruieni față de anumite elemente nutritive. Printre aceste plante, denumite „indicatoare", sînt citate (de diferiți autori străini) specii de Chrisantemum, Ranunculus, Chenopodium, Solanum etc., iar dintre plantele de cultură, porumbul, care este foarte sensibil față de excesul sau absența substanțelor hrănitoare din sol, datorită portului său bogat, putînd servi ca „indicator" pentru toate celelalte culturi care urmează în rotație după el. Gradul de sensibilitate al acestei plante variază însă după soi, linie sau hibrid, aceștia manifestînd intensități diferite de tulburări fiziologice, pe același sol.

1. Tulburări provocate din lipsa sau excesul uneia din substanțele nutritive

1. **Azotul.** *Deficiența de azot* este cea mai comună și se manifestă, din stadiul de plăntuță pînă la maturitate, prin clorozarea plantelor începînd de la vîrf spre bază. Creșterea acestora este subnormală, frunzele cad prematur, iar rodirea este săracă. Cînd deficiența de azot este foarte pronunțată producția culturii este mult redusă. La plăntuțele mici, deficiența de azot se manifestă prin îngălbenirea totală a frunzelor, piticirea și creșterea lor în formă de fus. Plantele mai mari prezintă diferite grade de îngălbenire, după cantitatea de azot care este în deficit. De obicei, îngălbenirea începe de la vîrful frunzelor celor mai vîrstnice și progresează în sus. Părțile îngălbenite se usucă cu timpul.

Plantele de cartof, tutun, bumbac, plantele potajere, pomii fructiferi etc. reacționează în același fel, creșterea fiind stînjenită în raport cu gradul deficienței. Plantele capătă o colorație verde-gălbuie sau galbenă și, din acest punct de vedere, creșterea tutunului poate fi dirijată cu scopul de a produce frunze de un anumit tip.

Excesul de azot provoacă o creştere abundentă şi uneori anormală, o vegetaţie prelungită şi o coacere întîrziată; plantele sînt mai susceptibile accidentelor climatice, ca: seceta, căldura excesivă, frigul etc., care le pot distruge mai uşor.

2. **Potasiul.** *Deficienţa de potasiu* produce simptome foarte caracteristice, principalul simptom fiind clorozarea vîrfului şi marginilor frunzelor. Deficienţa potasiului se manifestă la diferitele culturi, astfel:

— *pe gramineele cultivate* şi cele perene se dezvoltă dungi necrotice;

— *la porumb* se încetineşte ritmul de creştere, frunzele capătă o nuanţă verde gălbuie sau galbenă, uneori fiind numai striaţii cu galben, vîrfurile şi marginea frunzelor se usucă, devenind sfărîmicioase; la o lipsă accentuată şi de lungă durată, întreaga plantă se poate usca; uneori simptomele lipsei de potasiu se pot confunda cu atacul de bacterioză sau cu acela produs de o ciupercă;

— *tutunul* necesită mult potasiu şi prezintă în cazul carenţei acestui element o împestriţare a frunzelor, mai ales a celor de la bază, îngălbenirea vîrfului şi marginilor acestora, urmată de apariţia unor mici pete necrozate; cu timpul necrozele se întind pe toată frunza, care se brunifică şi se usucă;

— *cartoful* necesită mult potasiu; lipsa acestuia produce o stagnare a creşterii, frunzele capătă o coloraţie verde închisă, rămîn mici, se încreţesc şi se lasă în jos, iar cele mai bătrîne devin gălbui pînă la brun; tuberculele sînt slab dezvoltate, dînd o producţie scăzută;

— *tomatele* cresc încet şi dau o producţie scăzută: funzele tinere se încreţesc, iar cele vîrstnice devin verzi-cenuşii sau galbene; dacă lipsa este accentuată, frunzele se brunifică şi se usucă; tulpinile devin tari şi lemnoase încetînd creşterea în grosime; rădăcinile sînt firave, iar fructele se coc inegal;

— *varza* are, încă din primele stadii de creştere, frunzele bronzate, culoare care progresează spre centru şi care se brunifică cu cît carenţa este mai accentuată;

— *morcovul* prezintă simptome caracteristice prin răsucirea şi brunificarea frunzelor;

— *la castraveţi* apare bronzarea şi uscarea marginilor frunzelor, iar fructele se deformează;

— *piersicii* au frunzele răsucite şi rulate, mai ales pe vreme uscată, vîrfurile ramurilor tinere devin rigide, iar frunzele de pe ele devin gălbui sau capătă mici pete de culoarea paiului, care se transformă repede în mari suprafeţe brune, cu desfrunzirea prematură a pomilor.

— *la meri* apare necrozarea frunzelor începînd cu cele din zona de creştere anuală.

3. **Fosforul.** *Lipsa fosforului* se manifestă în general prin dezvoltarea de rădăcini anormale, frunze subdimensionate, erecte şi cîteodată necrotice; mugurii laterali sînt puţini la număr, iar fructele în cantitate mică.

În raport cu diferitele culturi, lipsa fosforului se manifestă astfel:

— *la graminee*, apariţia culorii roşii-violacee;

— *la porumb*, lipsa fosforului se face simţită mai ales în timpul polenizării, deoarece se întîrzie formarea mătăsii, fapt care duce la formarea de ştiuleţi anormali, cu multe rînduri de boabe rudimentare, nepolenizate;

— *la cartofi*, apar pete ruginii pe pulpa tuberculelor, aşezate de obicei radiar, începînd de la exterior către centru;

— *la legume* se încetineşte ritmul de creştere şi se întîrzie maturarea; frunzele capătă o coloraţie mai închisă; sistemul radicular se dezvoltă sărac, fructele se coc încet şi sînt de obicei mai mici;

— *la tomate* apare o coloraţie purpurie deschisă pe faţa inferioară a frunzelor;

— *la ridichi* se înroşesc frunzele;

— *la ţelină*, dezvoltarea slabă a sistemului radicular;

— *la ceapă*, veştejirea şi uscarea frunzelor mai vîrstnice;

— *la pomii fructiferi* lipsa fosforului este mai puţin simţită; totuşi, frunzele acestora capătă o coloraţie verde mai închisă, lăstarii rămîn subţiri şi sărac ramificaţi, peţiolurile şi nervurile capătă o nunaţă slab purpurie.

4. **Calciul.** *Lipsa calciului* este probabil cauza dezvoltării reduse sau a distrugerii ţesuturilor meristematice din toate organele plantelor; ca simptom caracteristic apare rularea înspre interior a frunzelor, în forma unei cîrje.

Pe culturi, deficienţa calciului se manifestă astfel:

— *la tomate* se produce uscarea lăstarilor de la vîrf spre tulpină, a frunzelor şi a ramurilor fructifere; frecvent apare putregaiul inelar, în anii şi în regiunile secetoase;

— *cartofii* formează tuberculi puţini, au aspect tufos, dezvoltă numeroase frunze mici clorotice şi rulate înspre interior, aproape de vîrful lăstarilor;

— *fasolea, mazărea, trifoiul* şi *alte leguminoase* au frunzele verzi deschis şi cu marginile necrotice; tulpinile, peţiolurile şi codiţele fructificaţiilor se înmoaie aproape de vîrful de creştere; se formează puţine păstăi şi seminţe;

— *la sfeclă, morcovi, păstîrnac* şi *alte rădăcinoase* se înmoaie vîrful rădăcinilor;

— *pomii fructiferi* sînt expuşi la moartea lăstarilor terminali, vîrful frunzelor capătă o aparenţă de arsură, devine zdrenţuit, iar marginile se rulează către inferior;

— *la porumb* vîrfurile frunzelor nedesfăcute se gelifică şi cînd se usucă rămîn lipite unele de altele, dînd plantelor un aspect deosebit.

5. **Borul.** *Lipsa de bor* provoacă uscarea vîrfului de creştere al tutunului, suberificarea internă a merelor, brunificarea interioară a tulpinei de conopidă, crăparea tulpinii de ţelină, favorizează bolile de predispoziţie ale sfeclei de zahăr etc.

Excesul de bor provoacă necroze, opriri în creştere etc.

6. **Zincul.** Are rol secundar, deficienţa lui resimţindu-se mai ales în lipsa azotului, prin clorozarea şi mozaicarea frunzelor cu defolierea timpurie a lor, îngălbenirea cocenilor de porumb, uscarea ramurilor pomilor fructiferi etc.

7. **Lipsa molibdenului** este cauza aşa-numitei boli „coadă de bici" la conopidă.

8. **Lipsa cuprului** determină moartea lăstarilor la citrice, meri, peri şi pruni, iar la tutun se produce sfîşierea frunzelor bătrîne şi ofilirea celor tinere; la cereale apare uscarea vîrfurilor şi frunzelor, piticirea plantelor şi răsucirea unor părţi din plante.

9. **Lipsa fierului** dă îngălbenirea părţilor tinere ale plantelor şi chiar albirea lor, clorozarea fiind mai frecventă pe solurile calcaroase.

10. **Lipsa manganului** se manifestă tot pe solurile calcaroase, unde producţia de tomate este scăzută, iar frunzele de ovăz şi sfeclă se pătează în cenuşiu.

II. Exemple de influenţă pozitivă pe care o au îngrăşămintele minerale în modificarea rezistenţei sau susceptibilităţii plantelor faţă de atacul paraziţilor şi dăunătorilor

Excesul de azot sau folosirea unilaterală a îngrăşămintelor cu azot face să sporească sensibilitatea plantelor la boli; astfel, sporeşte sensibilitatea porumbului la atacul tăciunelui comun.

Azotatul de amoniu apără seminţele de bumbac de atacul diferitelor specii de ciuperci din sol, iar împrăştiat în livezile de caişi, piersici, pruni şi cireşi, atacate de bacterii care produc bacterioza sîmburoaselor, întîrzie căderea prematură a frunzelor şi fructelor.

Prezenţa fosforului şi a potasiului măreşte rezistenţa plantelor; de exemplu, măreşte rezistenţa faţă de atacul bacteriozelor la tutun, a porumbului faţă de ciuperca Diplodia zede, a grîului de primăvară faţă de infecţia cu rugină brună.

Administrarea calciului în doze mari micşorează rezistenţa naturală a cartofilor şi morcovilor faţă de atacul bacteriei care provoacă putrezirea rădăcinilor.

Îngrăşarea suplimentară cu mangan face ca plantele de tutun, infectate de mozaic, să sufere mai puţin.

Lipsa borului favorizează dezvoltarea putregaiului umed şi a putregaiului inimii sfeclei de zahăr.

Carenţa de litiu micşorează rezistenţa plantelor de grîu faţă de atacul de făinare.

Prezenţa zincului măreşte sensibilitatea plantelor de grîu faţă de atacul de făinare.

În general, îngrăşămintele minerale trebuie aplicate numai sub forma unei formule complexe, în care cantităţile de elemente nutritive să fie într-un echilibru perfect stabil, după cerinţele plantelor, compoziţia solului şi condiţiile climatice respective.

ÎNFLUENȚA NITROCALCARULUI ÎN COMPARAȚIE CU VAR-MRANIȚA ȘI SUPERFOSFATUL ADMINISTRATE ASOCIAT, ASUPRA RECOLTEI DE PORUMB PE UN SOL PODZOLIT

Prof. dr. C. Pîntea, ing. E. Teleman, ing. A. Untu și ing. A. Leonte

În cadrul preocupărilor catedrei de chimie de la Institutul Agronomic I. Ionescu de la Brad, din Iași, figurează și problemele legate de elaborarea celor mai juste metode de folosire a îngrășămintelor pe diferite tipuri de sol din regiunea Iași, precum și studiul sortimentelor de îngrășăminte mai adecvate diferitelor tipuri de sol. În acest scop, s-au organizat în anii 1956 și 1957 o serie de experiențe, studiindu-se influența îngrășămintelor organice, a superfosfatului și a varului ca amendament, comparativ cu nitrocalcarul, îngrășământ fiziologic alcalin.

Cîmpul de experiență situat la baza podișului moldovenesc era delimitat prin înălțimile de la Repedea-Bîrnova-Mogoșești.

Media precipitațiilor anuale este, în această regiune, de circa 600 mm, în anii 1956 și 1957 cantitatea de precipitații fiind sub normală. Media temperaturilor anuale —9°, anii 1956 și 1957 caracterizîndu-se prin temperaturi lunare mai ridicate.

Solul podzolit de pădure, de fertilitate scăzută, se caracterizează prin următoarele componente:

	0—20 cm	20—50 cm
*p*H	5,6	5,4
Humus	2,07 g	0,99 g
P_2O_5 asimilabil	0,23 mg	0,11 mg
N_2 total	0,16 g	0,09 g

Desfășurarea și rezultatele experiențelor

Condițiile de experimentare. Experiența s-a efectuat în patru variante și în patru repetiții așezate liniar.

Variantele experimentale: varianta întîia (v_1) martor; varianta a doua (v_2) — 1 000 kg/ha var; varianta a treia (v_3) — 1 000 kg/ha var + 2 000 kg/ha mraniță, administrate primăvara, și varianta a patra (v_4) — 1 000 kg/ha var + + 2 000 kg/ha mraniță + 300 kg/ha superfosfat, administrate primăvara.

La aplicarea îngrășămintelor s-a ținut seamă de următoarele considerente:

a) Varul s-a administrat pentru corectarea reacției solului, *p*H-ul solului fiind negativ pentru porumb (5,6—5,4).

b) Ținînd seama că porumbul asimilează elementele minerale aproape în toată perioada sa de vegetație, pentru a asigura cantitățile necesare de substanțe minerale de nutriție pe o perioadă mai lungă, s-a administrat mranița. Acest îngrășămînt organic fiind supus mineralizării lente, furnizează porumbului hrana o perioadă mai prelungită. În plus, după Cursanov, mranița sau gunoiul de grajd, administrate în sol, declanșează mineralizarea mai activă a substanțelor organice proprii ale solului, oferind în plus elemente de nutriție pentru plante.

c) Solul fiind extrem de sărac în fosfor, s-au completat rezervele naturale ale solului, administrînd superfosfat. Reacția solului nefiind adusă la *p*H neutru, s-au menținut condițiile necesare pentru utilizarea mai bună a P_2O_5 din superfosfat.

Administrarea și îngroparea îngrășămintelor s-a făcut manual.

Dimensiunile parcelelor au fost 2,80 m × 21 m = 56 m².

Semănatul s-a făcut în cuiburi la o distanță și un interval de 70 cm și cîte 240 plante pe parcelă.

Planta premergătoare a fost porumbul.

Lucrările solului au constat din arătura de primăvară, apoi grăpatul de două ori; la 25 mai s-a spart crusta formată la suprafață.

Semănatul a avut loc la 2 mai; s-au făcut patru prașile, la 25 mai, 26 iunie, 15 iulie și 26 iulie.

Planta experimentală: porumb portocaliu de Ezăreni.

În prima fază de vegetație, în special în luna mai, s-au înregistrat temperaturi scăzute, iar la 22 mai a căzut brumă.

Observațiile în cursul vegetației. La 25 mai, pe parcele martor răsărirea neuniformă, aspect galben. Pe variantele v_2, v_3 și v_4 răsărirea uniformă, plantele fiind mai verzi.

Înălțimea plantelor (media a 190 plante) s-a cifrat la dimensiunile indicate în tabela 1.

Tabela 1

ÎNĂLȚIMEA PLANTELOR (cm)

Varianta	13 iunie	26 iunie	5 iulie
V_1	15,7	30,0	37,4
V_2	19,0	34,0	43,0
V_3	17,15	43,0	57,85
V_4	20,0	41,0	54,25

Din observațiile de mai sus s-a constatat că efectul pozitiv al îngrășămintelor administrate a început din luna iunie, luna mai fiind răcoroasă, iar factorul care influențează mai sensibil creșterea porumbului în această lună, fiind temperatura.

Dinamica înfloritului (media % a 210 plante) este consemnată în tabela 2.

Tabela 2

DINAMICA ÎNFLORITULUI

Varianta	Inflorescențe 13 iulie		Inflorescențe 11 august	
	mascule	femele	mascule	femele
V_1	5,20	—	77,08	21,00
V_2	40,47	10,47	91,42	86,66
V_3	43,75	13,57	95,00	100,00
V_4	44,44	16,02	96,30	100,00

Plante cu doi știuleți (media % a 200 plante):

$v_1 = 20{,}83\%$; $v_2 = 40{,}00\%$; $v_3 = 47{,}50\%$; $v_4 = 54{,}32\%$.

Cifrele de mai sus scot în evidență influența pozitivă, hotărîtoare a îngrășămintelor administrate. Astfel, la 13 iulie, procentul de inflorescențe mascule apărute este superior celui de la varianta martor, iar inflorescențele femele nu sînt încă observate.

La 11 august, după 101 zile de la semănat, se menține aproximativ aceeași diferență la inflorescențele mascule, fiind și mai accentuată la cele femele. La 11 august, la parcelele unde s-au administrat îngrășăminte, procentul de inflorescențe femele a atins 100% la variantele v_3 și v_4 și 86,66% la varianta v_2, iar la varianta martor, acest procent a ajuns abia la 25%.

Îngrășămintele administrate, inclusiv varul, au influențat net creșterea și dezvoltarea porumbului. Această constatare apare și mai evidentă în datele privitoare la numărul știuleților apăruți la o plantă. La variantele în care s-au administrat îngrășăminte, procentul de plante cu cîte doi știuleți întrece de 2—2,5 ori numărul plantelor rămase cu cîte un știulete.

Recoltatul porumbului s-a făcut în 25—26 septembrie. Rezultatele înregistrate sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

PRODUCȚII REALIZATE (kg)

Variante	M ± m	M%	D+mD	S	Recolta, %	Diferența de recoltă
			Știuleți			
V_1	4 746±45	0,90	—	—	100,00	—
V_2	5 480±145	2,64	+734±151	4,86	115,46	+734
V_3	5 092±94	1,84	+346±104	3,32	107,29	+346
V_4	5 255±35	0,66	+509±57	8,93	110,72	+509
			Struțeni			
V_1	4 890±88	1,80	—	—	100,00	—
V_2	5 734±48	0,83	+844±100	8,44	111,10	+844
V_3	5 269±111	2,10	+379±141	2,68	107,75	+379
V_4	5 390±3	0,01	+500—88	5,68	110,22	+500

Efectul îngrăşămintelor administrate s-a manifestat net faţă de varianta martor. Sporul de producţie mai ridicat, înregistrat la varianta în care s-a administrat numai var, se explică prin difuzarea calciului într-un volum mai mare de sol. La variantele în care s-a administrat şi mraniţă sau mraniţă cu superfosfat, calciul administrat a fost localizat parţial de către substanţele organice din mraniţă, astfel că efectul acestui element s-a manifestat mai puţin. În plus, microorganismele, administrate suplimentar o dată cu mraniţa, au consumat, probabil, şi o parte din substanţele nutritive din sol, atît din cele naturale, cît şi din cele adăugate, lipsind astfel planta de cantităţile de hrană puse la dispoziţia plantei în varianta în care s-a administrat numai calciu. Considerăm că explicaţia este plauzibilă dat fiind masa enormă de microorganisme care se pot găsi în sol. Concurenţa între plante şi microorganisme a fost mai favorabilă la varianta unde s-a administrat şi superfosfat. Prin administrarea superfosfatului s-a mai introdus în sol calciu precum şi o cantitate de substanţe nutritive, astfel că aici porumbul a avut hrană mai multă, cu toată concurenţa microorganismelor.

La această variantă, sporul datorit superfosfatului s-a ridicat la 225 kg faţă de varianta în care s-a administrat var şi mraniţă (varianta v_3).

Anul 1957

Condiţiile de experimentare: În anul 1957, s-au repetat experienţele din anul 1956. Variantele urmărite în anul 1956 au fost completate, urmărindu-se acţiunea în timp a solului asupra îngrăşămintelor administrate.

Experienţele s-au montat cu următoarele variante, în patru repetiţii, aşezate liniar: varianta întîia (v_1) — martor; varianta a doua (v_2) — 1 000 kg/ha var administrat toamna; varianta a treia (v_3) — 1 000 kg/ha var + 2 000 kg/ha mraniţă administrate toamna; varianta a patra (v_4) — 1 000 kg/ha var + 2 000 kg/ha mraniţă + 300 kg/ha superfosfat administrate toamna; varianta a cincea (v_5) — 1 000 kg/ha var administrat primăvara; varianta a şasea (v_6) — 1 000 kg/ha var + 2 000 kg/ha mraniţă, administrate primăvara şi varianta a şaptea (v_7) — 1 000 kg/ha var + 2 000 kg/ha mraniţă + 300 kg/ha superfosfat, administrate primăvara.

Administrarea îngrăşămintelor s-a făcut toamna, la 31 octombrie 1956, iar primăvara la 7 mai 1957.

Planta premergătoare a fost porumbul.

Lucrările solului au constat din arătura de toamnă şi grăpatul de două ori în primăvară.

Mărimea parcelelor: 2,80 m × 24 m = 67,2 m² cu 136 cuiburi pe parcelă (două plante la cuib).

Însămînţarea s-a făcut la 7 mai.

Planta experimentală: porumb alb local.

În timpul vegetaţiei porumbul a fost prăşit de trei ori.

Ritmul de creştere şi de dezvoltare a porumbului s-a urmărit prin măsurători de înălţime a plantelor şi prin dinamica înfloritului.

Tabela 4

RITMUL DE CREŞTERE AL PLANTELOR, EXPRIMAT ÎN cm, MEDIA A 180 PLANTE

Variante	15 iulie	23 iulie	29 iulie
V_1	98,24	113,24	132,29
V_2	115,75	134,75	148,60
V_3	122,05	144,06	142,25
V_4	99,80	115,87	150,00
V_5	112,68	133,00	146,90
V_6	123,50	147,87	143,60
V_7	98,50	112,58	148,60

Tabela 5

DINAMICA ÎNFLORITULUI, MEDIA A 198 PLANTE, ÎN %

Variante	Flori			
	23 iulie		26 iulie	
	mascule	femele	mascule	femele
V_1	54,16	8,33	90,62	30,21
V_2	81,24	9,32	94,80	65,62
V_3	62,74	23,52	63,44	98,13
V_4	58,23	6,58	97,61	60,43
V_5	72,05	13,72	96,07	65,68
V_6	59,13	17,20	90,00	60,21
V_7	57,14	7,14	100,00	48,88

La variantele unde s-a administrat toamna numai varul, valoarea *p*H-ului s-a ridicat la 6, respectiv la 5,8 în luna mai, pentru ca mai tîrziu să scadă (5,7 în iunie şi 5,6 în septembrie), calciul parţial fiind consumat de plante, parţial fiind difuzat în masa mare a solului.

La variantele unde varul a fost administrat primăvara, *p*H-ul solului s-a ridicat la 6,3 (iunie), respectiv 6,0 (septembrie). Durata interacţiunii sol-var fiind mai scurtă, acţiunea calciului administrat s-a menţinut pînă în toamnă. La variantele unde varul s-a administrat atît toamna cît şi primăvara, asociat cu mraniţă şi superfosfat, reacţia solului s-a modificat puţin (cu 0,2 unităţi de *p*H). Aici calciul a fost fixat de substanţa organică şi a reacţionat puţin cu masa solului, manifestînd astfel un efect mai puţin pronunţat. Procentul de humus s-a micşorat la variantele în care s-a administrat varul simplu şi varul cu superfosfat. În primul caz, calciul a îmbunătăţit reacţia solului, a permis dezvoltarea mai normală a microorganismelor, care au consumat mai mult din substanţa organică proprie a solului, iar în varianta unde s-a mai adăugat şi superfosfat, microorganismele s-au dezvoltat şi mai puternic, consumînd substanţa

Tabela 6

DINAMICA PRINCIPALELOR COMPONENTE CHIMICE ALE SOLULUI (% LA 100 g SOL)

1 = 0 – 20 cm; 2 = 20 – 50 cm

Varianta	Azot						P_2O_5					
	mai		iunie		septembrie		mai		iunie		septembrie	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
V_1	0,16	0,09	0,14	0,09	0,22	0,16	0,23	0,10	0,44	0,11	0,23	0,10
V_2	0,43	0,48	0,18	0,07	0,18	0,12	1,53	0,10	0,23	1,38	0,23	0,20
V_3	0,52	0,29	0,39	0,26	0,14	0,15	1,29	1,49	1,92	0,21	0,44	0,10
V_4	0,38	0,12	0,59	0,45	0,20	0,18	0,94	0,10	0,72	0,05	1,32	0,00
V_5	–	–	0,14	0,42	0,19	0,19	–	–	1,98	1,02	1,34	0,10
V_6	–	–	0,51	0,50	0,16	0,17	–	–	0,97	0,10	0,23	0,10
V_7	–	–	0,20	0,44	0,17	0,23	–	–	0,23	0,10	0,23	0,23

Varianta	Humus						*p*H					
	mai		iunie		septembrie		mai		iunie		septembrie	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
V_1	2,09	1,03	–	–	2,06	0,99	5,6	5,4	5,6	5,4	5,6	5,4
V_2	1,89	1,05	–	–	2,04	0,89	6,0	5,8	5,8	5,4	5,6	5,4
V_3	2,14	0,77	–	–	1,97	0,92	5,6	5,6	5,5	5,6	5,6	5,4
V_4	1,85	0,97	–	–	2,00	1,95	5,8	5,6	5,4	5,4	5,4	5,4
V_5	–	–	–	–	2,03	1,02	–	–	6,2	6,0	6,0	5,8
V_6	–	–	–	–	2,00	0,95	–	–	5,8	5,6	5,8	5,6
V_7	–	–	–	–	2,00	0,95	–	–	5,6	5,4	5,6	5,4

organică atît a solului, cît şi din mraniţa administrată. Spre toamnă, procentul de humus se apropia de conţinutul obişnuit al solului experimentat. Refacerea cantităţii de humus se datoreşte masei mari de microorganisme moarte pînă la această dată, precum şi masei rădăcinilor porumbului rămase în sol.

Cantitatea de P_2O_5 asimilabil s-a constatat a fi mai mare primăvara, apoi scade treptat, înregistrînd valori minime toamna, P_2O_5 parţial fiind consumat de către plante şi microorganisme, parţial fiind retrogradat.

Varul, ameliorînd proprietăţile solului, şi anume formele de aciditate, suma bazelor schimbabile şi gradul de saturaţie a solului, a determinat o creştere mai activă a porumbului. Administrat asociat cu mraniţă şi superfosfat, calciul a arătat o acţiune mai puţin efectivă, mraniţa şi superfosfatul influenţînd direct şi indirect proprietăţile solului şi dinamica elementelor de nutriţie din sol.

Mraniţa, asociată cu calciu, a influenţat pozitiv atît creşterea cît şi ritmul înfloritului.

Superfosfatul, asociat cu var şi mraniţă, în schimb, nu

Tabela 7

VARIAŢIA ACIDITĂŢII HIDROLITICE ŞI DE SCHIMB, A SUMEI BAZELOR SCHIMBABILE ŞI A GRADULUI DE SATURAŢIE
VALORILE NUMERICE SÎNT EXPRIMATE ÎN N.E./100 g SOL USCAT
1=0 – 20 cm; 2=20 – 50 cm

Varianta	Aciditatea hidrolitică						Aciditatea de schimb					
	mai		iunie		septembrie		mai		iunie		septembrie	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
V_1	2,06	1,96	2,00	1,99	1,73	1,99	0,87	0,46	0,67	0,32	0,77	0,96
V_2	–	0,69	–	1,23	–	–	0,22	0,06	0,08	0,38	0,05	0,05
V_3	—	1,83	1,11	1,87	1,03	1,66	0,04	0,17	0,21	0,10	1,08	0,02
V_4	0,33	2,09	0,68	0,82	0,63	1,63	0,07	0,41	0,08	0,10	1,05	0,02
V_5	–	–	–	0,89	–	0,63	–	–	0,08	0,16	0,06	0,02
V_6	–	–	0,82	1,14	1,63	1,33	–	–	0,08	0,47	0,08	0,06
V_7	–	–	0,80	1,22	1,66	2,03	–	–	0,06	0,05	0,09	0,78

Varianta	Suma bazelor schimbabile						Gradul de saturaţie					
	mai		iunie		septembrie		mai		iunie		septembrie	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
V_1	15,31	15,39	15,82	15,00	16,61	15,00	88,8	88,67	88,8	88,2	88,64	88,2
V_2	18,30	17,31	19,23	16,60	19,45	24,10	100,0	96,11	100,0	93,1	100	100
V_3	18,46	21,72	18,40	19,00	18,35	17,80	100,0	92,21	94,3	95,6	94,6	91,4
V_4	23,40	19,94	20,08	17,37	17,80	16,48	98,5	90,71	96,7	95,5	95,5	91,2
V_5	–	–	26,41	17,00	20,43	19,61	–	–	100	95,0	100	96,9
V_6	–	–	19,34	16,68	19,18	19,63	–	–	95,6	93,6	97,4	93,6
V_7	–	–	17,37	17,92	16,98	17,61	–	–	95,7	93,6	91,3	90,0

Variaţiile în cantităţile de azot hidrolizabil sînt asemănătoare dinamicii fosforului. Cantităţi relativ mai mari de azot hidrolizabil s-au găsit în luna mai, iar cele mai mici în septembrie. Epuizarea mai pronunţată a solului în azot s-a observat la varianta unde s-a administrat var + mraniţă (numai 0,14% faţă de 0,22%, 0,18%, 0,19%) la alte variante. Această constatare confirmă în oarecare măsură afirmaţia că gunoiul de grajd, administrat în sol, contribuie la descompunerea mai rapidă a substanţei organice proprie a solului. Dinamica elementelor de nutriţie şi a reacţiei solului înregistrată şi consemnată în tabela 6, explică şi variaţiile formelor de aciditate, ale sumei bazelor schimbabile şi ale gradului de saturaţie a solului, constatate în perioada de vegetaţie a porumbului exprimentat în comparaţie cu parcela martor la parcele unde s-a administrat varul toamna şi primăvara, aciditatea hidrolitică şi de schimb scad mult, suma bazelor schimbabile creşte, creşte şi gradul de saturaţie a solului, ajungînd la valori maxime de 100%. Creşterea sumei bazelor schimbabile este mai pronunţată la varianta unde s-a administrat varul primăvara. La variantele unde s-a introdus în sol şi mraniţă asociată cu var, scăderea valorilor acidităţii hidrolitice şi a acidităţii de schimb este mică. De asemenea, mai puţin a crescut suma bazelor schimbabile şi gradul de saturaţie a solului. Asociat cu mraniţa, o parte din calciul administrat a fost reţinută de către substanţa organică din mraniţă, astfel că în reacţia cu solul a participat mai puţin calciul. Micşorarea acidităţii hidrolitice, a acidităţii de schimb şi a sumei bazelor schimbabile a fost mai pronunţată la variantele unde administrarea îngrăşămintelor s-a făcut primăvara. Scăderi şi mai mici s-au înregistrat la ultima variantă, unde s-a adăugat şi superfosfat. Aciditatea liberă a superfosfatului a contribuit la menţinerea formelor de aciditate mai ridicată şi la scăderea mai accentuată a sumei bazelor schimbabile. Gradul de saturaţie a solului, de asemenea, a rămas mai mic. Constatările de mai sus explică în mare măsură ritmul de creştere şi dezvoltare ale porumbului experimentat, redate prin datele numerice consemnate în tabelele 4 şi 5.

a influenţat creşterea plantelor pînă la data imediat anterioară înfloritului, pentru că în faza imediat următoare, să determine o creştere mai activă. Această acţiune a superfosfatului este explicabilă prin acţiunea biologică cunoscută a fosforului: fosforul influenţează pozitiv mai mult dezvoltarea plantelor şi mai puţin creşterea. Apare deci explicabil de ce la variantele experimentate, în primele faze de vegetaţie s-a observat o creştere mai înceată a plantelor de pe parcelele

Tabela 8

PRODUCŢII REALIZATE (kg)

Varianta	M±m	m%	D±mD	S	Recolta reală, %	Diferenţa faţă de martor
			Ştiuleţi			
V_1	4 687±38	0,81	–	–	100,00	–
V_2	4 973±72	1,44	+286±81	3,53	106,10	+286
V_3	4 802±38	0,79	+115±53	2,17	102,45	+115
V_4	5 262±96	1,82	+575±103	5,58	112,26	+575
V_5	4 909±66	1,34	+222±76	2,92	104,73	+222
V_6	5 252±59	1,19	+565±70	8,07	112,05	+565
V_7	5 397±116	3,05	+710±170	4,17	115,14	+710
			Strujeni			
V_1	6 007±43	0,71	–	–	100,00	–
V_2	6 945±12	0,17	+938±44	21,31	115,61	+938
V_3	6 693±123	1,83	+686±68	5,27	111,42	+686
V_4	6 395–143	2,23	+388±149	2,60	106,45	+388
V_5	7 144±62	0,86	+1 137±68	16,72	118,92	+1 137
V_6	7 186±65	0,90	+1 179±77	15,31	119,62	+1 179
V_7	6 904±39	0,56	+987±58	17,01	114,93	+987

tratate cu superfosfat şi o creştere mai pronunţată în ultima fază. Aici, în ultima fază, inflorescenţele mascule au ajuns la dezvoltarea completă mai repede decît în celelalte variante, maturizarea plantei avînd un ritm mai accelerat.

Recoltatul porumbului s-a făcut la 25 şi 26 septembrie 1957. Rezultatele înregistrate sînt redate în tabela 8.

Rezultatele obținute prin tratamentul cu îngrășăminte și amendamente apar suficient de vizibil. Efectul mai bun s-a înregistrat la tratamentul de primăvară, sporurile de recoltă fiind mai ridicate, atît la știuleți cît și la strujeni. Superfosfatul a produs cele mai ridicate sporuri la știuleți și sporuri mai mici la strujeni, confirmînd încă o dată acțiunea sa biologică.

Sporurile înregistrate corespund la:

0,55 kg știuleți la 1 kg Ca;

0,17 kg știuleți la 1 kg mraniță;

3,00 kg știuleți la 1 kg P_2O_5 asimilabil.

Pentru a aprecia calitatea relativă a produselor obținute, s-au făcut o serie de analize de laborator, rezultatele înregistrate fiind consemnate în tabela 9.

Tabela 9

ANALIZELE FIZICE ȘI CHIMICE ALE PRODUSELOR OBȚINUTE

Varianta	Greutatea a 1 000 boabe, g	Greutatea hectolitrică, kg	% de boabe	Proteină brută, %	Proteină pură, %	Cenușă, %
V_1	201,61	82,00	82,65	12,54	10,62	1,25
V_2	229,96	80,40	84,11	11,46	9,90	1,32
V_3	195,69	80,96	83,11	12,48	11,04	1,32
V_4	218,26	80,40	84,66	13,62	10,86	1,30
V_5	224,13	79,60	83,82	11,22	10,08	1,14
V_6	226,84	82,80	80,75	13,32	10,98	1,37
V_7	223,36	82,64	83,68	10,86	10,68	1,19

Îngrășămintele și amendamentele administrate au influențat favorabil greutatea absolută și procentul de boabe, greutatea hectolitrică fiind însă mai mică față de martor, din cauza mărimii mai mari a boabelor de porumb de la variantele în care s-au aplicat îngrășăminte. Rezultate mai accentuate s-au înregistrat la administrarea îngrășămintelor primăvara.

Compoziția chimică a porumbului recoltat a fost, de asemenea, influențată de către îngrășăminte. Astfel, la varianta în care s-a administrat toamna mraniță și var, precum și mraniță, var și superfosfat s-a ridicat procentul de proteine și procentul de substanțe minerale. Rezultate asemănătoare s-au constatat și la varianta în care s-a administrat mraniță + var în primăvară. Varul folosit separat a determinat o diminuare a proteinei și a procentului de substanțe minerale. Superfosfatul administrat primăvara a micșorat, de asemenea, cantitatea de proteine și procentul de cenușă. Fosforul accelerînd dezvoltarea porumbului a scurtat perioada de asimilare a azotului care a fost oferit plantei treptat, prin mineralizarea înceată a mraniței cu îngrășămînt de azot, ceea ce s-a resimțit în conținutul în substanțe azotoase.

În linii generale, s-a constatat că îngrășămintele administrate au ridicat calitatea porumbului obținut.

Experiența din anul 1957 a fost completată cu studiul acțiunii, pe podzol, a unui îngrășămînt cu acțiune imediată, în ceea ce privește azotul și care, concomitent corectează și reacția solului. În acest scop s-a folosit nitrocalcarul, îngrășămînt cu proprietăți fiziologice bazice.

Tabela 10

DINAMICA CREȘTERII ȘI A ÎNFLORITULUI PORUMBULUI, LA EXPERIENȚA CU NITROCALCAR

Varianta	Creșterea în cm media a 100 plante			Dinamica inflorescențelor (%) media a 190 plante			
				23 iulie		26 iulie	
	23.VII	30.VII	7.VIII	mascule	femele	mascule	femele
V_1	132,85	149,85	152,29	60,29	0,82	98,52	58,82
V_2	146,61	156,21	157,30	78,37	9,46	93,24	51,35
V_3	149,72	162,75	165,20	48,00	10,66	92,00	57,33

Experiența s-a efectuat în condiții identice cu cea executată cu var, mraniță și superfosfat, în 1957. S-au experimentat următoarele variante: varianta întîia (v_1) — martor; varianta a doua (v_2) — 100 kg/ha nitrocalcar și varianta a treia (v_3) — 150 kg/ha nitrocalcar.

Îngrășămîntul s-a administrat primăvara, local, în cuiburi, pentru a realiza maximum de eficacitate. În fiecare cuib s-a pus cantitatea de îngrășămînt corespunzătoare cantităților indicate mai sus. Și aici, ca și la experiența precedentă, s-a înregistrat ritmul de creștere și de dezvoltare a plantelor, recolta obținută, și s-au făcut analize parțiale fizice și chimice, ale produsului obținut.

Rezultatele sînt redate în tabelele 10 și 11.

Îngrășămîntul administrat a influențat favorabil creșterea plantelor, efectul mai accentuat constatîndu-se la doza mai mare de îngrășămînt. În ceea ce privește dinamica înfloritului, îngrășămîntul administrat a întîrziat înfloritul, ceea ce se explică prin acțiunea biologică a azotului (prelungirea perioadei de vegetație).

Sporurile de recoltă determinate de nitrocalcar s-au ridicat la știuleți, la 519 kg pentru 100 kg nitrocalcar, respectiv la 640 kg pentru 150 kg de îngrășămînt. La strujeni, sporurile au fost mai mici și aproximativ egale pentru ambele cantități de îngrășămînt. Raportate la substanța activă, și anume 20,5% azot asimilabil, constatăm următoarele valori:

25 kg știuleți pentru 1 kg azot administrat în cantitate de 20,5 kg/ha (100 kg nitrocalcar);

20,8 kg știuleți pentru 1 kg azot administrat în cantitate de 30,75 kg/ha (150 kg nitrocalcar).

Eficiența nitrocalcarului, arătată mai sus, în experiența realizată, a fost superioară celei specificate pentru alte îngrășăminte de azot, și anume: 13,8 kg spor de recoltă, respectiv 18,4 kg știuleți pentru 1 kg azot pe podzol, sau 8 kg boabe respectiv 12 kg știuleți, pentru 1 kg azot pentru un fond de îngrășăminte complexe.

Comparînd rezultatele determinate de nitrocalcar cu cele obținute cu var + mraniță + superfosfat, se constată că nitrocalcarul administrat singur, neasociat cu alte îngrășăminte, a produs sporuri aproximativ egale cu cele obținute la administrarea asociată (519 și 610 kg față de 575, respectiv 710 kg). Rezultă de aici că și eficiența economică a nitrocalcarului este mai mare, 100—150 kg din acest îngrășămînt producînd aproximativ sporuri de recoltă obținute cu 3 300 kg de îngrășăminte asociate (1 000 kg var, 2 000 kg mraniță și 300 kg superfosfat).

Tabela 11

RECOLTA OBȚINUTĂ, kg/ha

Varianta	M ± m	M%	D±mD	S	Recolta realizată, %	Diferența față de martor
			Știuleți			
V_1	4 802±240	4,95	—	—	100,00	—
V_2	5 321±150	2,81	+ 519±283	1,83	110,80	+519
V_3	5 452±47	0,86	+ 640±244	2,62	111,45	+640
			Strujeni			
V_1	5 980±99	1,65	—	—	100,00	—
V_2	6 166±425	6,89	+ 186±436	0,42	103,11	+186
V_3	6 201±143	2,30	+ 221±173	1,27	103,69	+221

Pentru a constata influența nitrocalcarului și asupra calității produselor obținute, porumbul recoltat a fost examinat din punct de vedere al calităților fizice și al unor componente chimice. Rezultatele sînt consemnate în tabela 12.

Tabela 12

REZULTATELE ANALIZELOR FIZICE ȘI CHIMICE ALE PORUMBULUI

Varianta	Greutatea a 1 000 boabe, g	Greutatea hectolitrică kg	% de boabe	Proteină brută, %	Proteină pură, %	Cenușă, %
V_1	206,60	80,48	84,31	11,28	10,68	1,17
V_2	203,53	81,60	83,18	11,70	10,56	1,22
V_3	206,63	81,60	83,50	12,24	10,32	1,14

Greutatea hectolitrică a fost mai mare la variantele în care s-a administrat nitrocalcar, procentul de boabe, însă, a scăzut puțin față de martor. În schimb, a crescut procentul de proteină brută și procentul de substanțe azotoase solubile. Procentul de cenușă a variat puțin. Comparînd aceste date cu cele obținute la experiența cu îngrășăminte asociate (var + mraniță + superfosfat) se constată că nitrocalcarul

a influențat în aceeași măsură calitatea porumbului experimentat, calitatea fiind mai bună la porumbul recoltat de pe parcelele unde s-a administrat nitrocalcar.

Concluzii

Rezumînd rezultatele obținute la ambele experiențe comparative se constată următoarele:

— Nitrocalcarul ca îngrășămînt cu acțiune imediată și cu reacție fiziologică alcalină a demonstrat o acțiune pozitivă pe podzol.

— Eficacitatea nitrocalcarului, în condițiile de experimentare expuse mai sus, a dat un spor de recoltă superior sporurilor indicate în literatura noastră de specialitate, pentru același tip de sol.

— Nitrocalcarul poate constitui un îngrășămînt eficace pe solurile ac.de, acolo unde condițiile nu permit întrebuințarea îngrășămintelor complexe.

— Administrarea primăvara în cantități mai mici a varului ca amendament și a gunoiului de grajd, a fost mai eficace decît administrarea acestor substanțe toamna.

DISCUȚII

Se lămuresc problemele ridicate în legătură cu efectul mai slab al administrării varului în timpul toamnei (din cauza pH-ului mai scăzut, numai o parte din calciu este consumat de plante, o altă parte difuzează în sol; retrogradare de alimente) cantitatea necesară de var (pe baza determinării acidității solului, cantitatea necesară de var pentru neutralizare este de 12 kg/ha) etc.

CERCETAREA SISTEMATICĂ A SOLURILOR DIN R. P. R. ÎN VEDEREA FOLOSIRII RAȚIONALE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR

Ing. D. Teaci

Cercetările asupra solurilor din țara noastră s-au făcut atît din punct de vedere al caracterelor lor intrinsece, cît și asupra factorilor determinanți care au dus la evoluția și formarea solurilor actuale.

Aceste cercetări au avut un caracter pedologic, fiind efectuate după metodele naturalist-evoluționiste ale școlii pedologice ruse și s-au referit atît la cercetarea unor profile izolate, cît și la efectuarea de cartări de suprafețe însemnate din teritoriul țării, efectuate la diferite scări, începînd cu cartări la scări foarte mici, pînă la cartări de detaliu, executate la scări mari și foarte mari.

Astăzi avem întocmite hărți de sol la scară mică, mijlocie și mare, pentru mai mult de jumătate a teritoriului țării.

În afară de caracterul genetic al acestor cercetări, ele au fost completate cu studierea fenomenelor actuale care acționează asupra stării de fertilitate a solurilor (eroziune, sărăturare, înmlăștiere, îmbogățirea sau sărăcirea în elemente fertilizante etc.).

Identificarea și delimitarea unităților de sol se face cu ajutorul unui număr destul de restrîns de profile și sondaje, iar analizele se execută la un număr foarte mic de probe luate, de obicei, dintr-un singur profil considerat ca cel mai reprezentativ din unitatea dată.

Analizele care se efectuează sînt menite să determine cele mai multe din caracterele fizice și chimice ale solului, care au stabilitate mai mare, cum este compoziția mecanică pe profil, conținutul în humus, în azot și fosfor total, saturația în baze etc.

Aceste cercetări au adus unele lămuriri esențiale în problema cunoașterii solurilor noastre, însă nu au reușit să prindă marea variabilitate a condițiilor de fertilitate actuală, care sînt atît de diferite pe suprafețele restrînse.

Prin aceste cercetări s-a stabilit că solurile noastre sînt relativ bine aprovizionate în potasiu și că celelalte două elemente principale de hrană — azotul și fosforul — se găsesc în cantități foarte variabile de la un sol la altul și chiar în cadrul aceluiași tip genetic de sol, din diferite regiuni.

Una din sarcinile cele mai imediate, dictată de factori economici, este sistematizarea tuturor cercetărilor de pînă astăzi ale științei agronomice legate de problema folosirii cît mai raționale a îngrășămintelor chimice și a amendamentelor. O altă problemă principală este aceea a stabilirii sistemului organizatoric în cadrul căruia să se efectueze cercetările de sol, în așa fel încît să se asigure un randament cît mai ridicat al analizelor și în același timp o garanție tehnică și științifică asupra exactității datelor. În acest sens se propune:

1. Organizarea unei rețele de șase laboratoare inter-regionale, care să asigure analizarea unui număr de circa 1,5 milioane probe, recoltate de pe circa 3 milioane ha, pentru ca, respectiv, în cinci ani să se termine analizarea tuturor terenurilor agricole (arabil, poziții naturale, plantații, viti-pomicole). Aceste laboratoare să fie așezate în centre universitare și să deservească o anumită suprafață agricolă.

2. Completarea rețelei de cîmpuri experimentale pentru studierea problemei aplicării raționale a îngrășămintelor și organizarea acestor cîmpuri în cadrul gospodăriilor agricole socialiste, legate nemijlocit de practică.

3. Experimentările de cîmp trebuie să fie completate cu case de vegetație, cu analize chimice și fiziologic-chimice pentru a putea determina valori-limită pentru interpretarea rezultatelor analizelor.

4. Metodele de analiză preconizate sînt cele ce se folosesc astăzi în R. D. G. care asigură un randament foarte mare și o reproductibilitate bună a rezultatelor.

5. Laboratoarele trebuie astfel organizate pentru a se asigura realizarea unui ciclu semi-industrial de lucru, deci pentru a se putea analiza zilnic circa 1 000 probe, respectiv 3 000 de analize (se prezintă schema unui asemenea laborator adaptat condițiilor din țara noastră).

În acest fel, se presupune că se va realiza o imagine completă a stării de fertilitate a solurilor noastre, pe întreaga țară și se vor putea stabili planuri concrete de folosire rațională și economică a îngrășămintelor.

DISCUȚII

Se aduc lămuriri cu privire la unele probleme ridicate ca, de exemplu, asupra efectului superfosfatului granulat față de cel negranulat (aplicat pe rînduri,) un spor de 1,2—1,7 față de 1,0; iar împrăștiat, un spor de 1,2—1,4); asupra rezistenței mecanice a granulelor cerute de agricultură (1,5 kg pe granulă); asupra posibilității folosirii ca amendamente a deșeurilor carbonatului și fosfatului de calciu, asupra diferențelor de producție obținute prin aplicarea în mod diferit a îngrășămintelor (cînd îngrășămintele se aplică o dată cu semănatul și pe același rînd, sporul este de 20%); asupra problemei pregătirii și recrutării diferitelor cadre (din cauza lipsei de cadre de calificare medii — tehnicieni și laboranți chimiști — ar fi necesară organizarea, în colaborare cu M.I.P.C. a unei școli speciale de un an pentru absolvenți de școală medie), în privința organului central care să aibă sarcina îndrumării activității laboratoarelor regionale (ar fi bine ca institutele de cercetări, cîmpurile experimentale etc., să fie reunite sub egida unei Academii de Științe Agricole) etc.

REZULTATELE A TREI ANI DE EXPERIENŢĂ PRIVIND ACCESIBILITATEA PENTRU PLANTE A UNOR FOSFAŢI GREU SOLUBILI

Gh. Miron şi Al. Luca

Se cercetează rezultatele publicate de diverşi autori romîni şi străini privind gradul de incorporare al fosforului administrat ca îngrăşămînt.

Din datele publicate se reţine că din acidul fosforic incorporat solului sub formă de îngrăşămînt (superfosfat) numai 10—50% este folosit de către plante, restul fixîndu-se în special sub formă de fosfat de fier şi aluminiu, că aceşti fosfaţi sînt greu solubili, greu acccesibili plantelor şi că formarea lor este cu atît mai accentuată, cu cît solul este mai acid, cum este cazul solurilor de tip podzolic din regiunile umede sau foarte umede, în care proporţia de compuşi ai fierului şi aluminiului este mare.

Cum majoritatea solurilor noastre au nevoie de îngrăşăminte fosfatice, iar solurile de tip podzolic ocupă un procent însemnat din suprafaţa agricolă a ţării, cele de mai sus au o deosebită importanţă pentru condiţiile ţării noastre, iar experienţele prezentate au avut drept scop să lămurească problema accesibilităţii pentru plante a fosforului din fosfatul de aluminiu şi fier, prin intermediul plantei însăşi.

Datele experimentale

Experienţele au fost executate în cîmp, cu cartofi, în care fosforul a fost dat sub formă de superfosfat, fosfat de aluminiu, fosfat de fier şi apatită, în anii 1955, 1956 şi 1957, folosind soiul Ackersegen în 1955 şi soiul Priska în anii 1956 şi 1957. Experienţele s-au executat pe un sol cernoziom tînăr, format pe aluviuni, cu fenomene relicte de lăcoviştire. Variantele: neîngrăşat (martor), superfosfat, fosfat de aluminiu, fosfat de fier, apatită (folosită în 1956 şi 1957 în două granulaţii: a = 1 600 — 900 ochiuri/cm²; b = 10 000 ochiuri/cm²); cantitatea de îngrăşămînt echivalentă la 60 kg/ha P_2O_5. Îngrăşămîntul s-a dat la cuib. Mărimea parcelelor: 1955 = 3,36 m² cu 10 cuiburi recoltabile; 1956 = 6,72 m² cu 20 cuiburi recoltabile; 1957 = 43,2 m² cu 104 cuiburi recoltabile. Numărul repetiţiilor: 1955 = 2; 1956 = 4; 1957 = 5. Distanţa de plantare a fost de 40—60 cm, iar adîncimea cuiburilor de 20 cm. În anul 1955, experimentarea s-a făcut în cultura de vară, iar în anii 1956 şi 1957 în cultura de primăvară, cartofii fiind iarovizaţi înainte de plantare, în fiecare din cei trei ani. Planta premergătoare a fost grîul. Lucrările de pregătire şi întreţinere a terenului au fost cele indicate de regulile agrotehnice. Recoltarea s-a făcut în 1955 la 25 octombrie, în 1956 la 22 septembrie şi în 1957 la 27 septembrie.

Rezultatele experienţelor sînt redate în tabela de mai jos. În completarea datelor de mai sus se menţionează:

— În ce priveşte mersul vegetaţiei, în fiecare din cei trei ani variantele îngrăşate au depăşit martorul cu privire la dezvoltare, înflorind cu două-trei zile înaintea acestuia.

— Sporul de producţie şi producţia de amidon obţinute în anul 1955, la varianta 5, se consideră neverosimile.

— Cu prilejul recoltării, în anii 1956 şi 1957, tuberculele au fost clasate în trei grupe după mărime, calculîndu-se pentru fiecare variantă procentul de tubercule mari, mijlocii şi mici.

— Procentul de tubercule, în special cele mari, se menţine în anul 1956 aproximativ la aceeaşi valoare.

— Procentul de tubercule mari, mijlocii şi mici, în anul 1957, variază puţin atît faţă de martor, cît şi de la o variantă la alta, aceasta referindu-se cu deosebire la tuberculele mari.

— Făcînd media producţiei de tubercule pe cei trei ani se obţine:

Varianta 1. neîngrăşat	20,773 kg/ha	indice	100,0
Varianta 2. superfosfat	23,800 kg/ha	indice	114,6
Varianta 3. fosfat de aluminiu	23,407 kg/ha	indice	112,7
Varianta 4. fosfat de fier	22,992 kg/ha	indice	110,7
Varianta 5.*a* apatită (0,20—0,15)	22,912 kg/ha	indice	114,7*
Varianta 5.*b* apatită (sub 0,06)	26,164 kg/ha	indice	107,5*

*) media ultimilor 2 ani.

Atît fosfatul de aluminiu, cît şi fosfatul de fier, sînt într-o largă măsură accesibili plantelor, cel puţin acelor plante care au o perioadă de vegetaţie lungă, cum este cartoful.

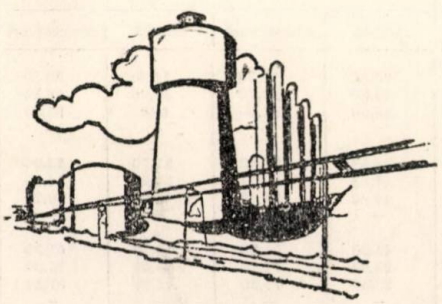
Sporul de producţie obţinut cu apatită pare să fie mai mare în cazul unei granulaţii mai mari.

Rezultatele obţinute sînt de natură a arăta importanţa continuării experienţelor, urmînd a fi executate în paralel şi în vase de vegetaţie.

Se propune extinderea experienţelor şi la alte plante de cultură şi în condiţii pedoclimatice diferite.

Tabela 1

Varianta	Producţia		Conţinut în amidon, %	Producţia de amidon	
	kg/ha	indice		kg/ha	indice
Anul 1955					
1 Neîngrăşat (martor)	13 667	100,0	18,3	2 501	100,0
2 Superfosfat	15 885	116,2	18,0	2 859	114,3
3 Fosfat de aluminiu	17 406	127,3	17,6	3 063	122,4
4 Fosfat de fier	16 002	117,1	18,4	2 944	117,7
5 Apatită	20 565	150,4	18,2	3 743	149,6
Anul 1956					
1 Neîngrăşat (martor)	20 375	100,0	20,8	4 238	100,0
2 Superfosfat	23 459	115,1	20,8	4 879	115,1
3 Fosfat de aluminiu	24 375	119,6	20,6	5 021	118,1
4 Fosfat de fier	22 375	109,8	21,1	4 721	111,4
5*a* Apatită (0,20—0,15)	22 834	112,1	20,3	4 635	109,1
5*b* Apatită (sub 0,06)	21 042	103,3	20,6	4 335	102,3
Anul 1957					
1 Neîngrăşat (martor)	28 277	100,0	18,1	5 518	100,0
2 Superfosfat	32 056	113,4	18,1	5 802	113,4
3 Fosfat de aluminu	28 441	100,6	17,7	5 034	98,4
4 Fosfat de fier	30 600	108,2	18,3	5 600	109,4
5*a* Apatită (0,20—0,15)	32 990	116,7	18,3	6 037	117,9
5*b* Apatită (sub 0,06)	31 286	110,6	18,2	5 694	111,3



ASPECTE DIN ACȚIUNEA STIMULATORILOR DE CREȘTERE ASUPRA UNOR PROCESE BIOCHIMICE DIN SOL

Prof. dr. P. L. Mureşanu

Rolul microorganismelor în biologia solului a fost relevat de numeroşi cercetători, atît în ce priveşte procesele de bază ale formării humusului, cît şi în procesele biochimice de transformare a materiei organice şi minerale pentru a fi aduse în forme accesibile nutriţiei plantelor superioare.

În vederea aducerii unor contribuţii la lămurirea cîtorva din aspectele acestor importante procese din sol, se prezintă rezultatele studiilor privind:

a) Descompunerea biochimică a celulozei în prezenţa:
— acidul *p*-amino benzoici vitamina H′ (notat APAB);
— a pigmenţilor din frunze, clorofilei, carotinei şi xantofilei;
— a stimulatorilor de creştere din grupa vitaminelor;
— a stimulatorilor încolţirii seminţelor, heteroauximă, acid alfa-şi beta - naftoxiacetic şi 2,4-diclorfenoxiacetatul de sodiu (2,4-D).

b) Urmărirea procesului de amonificare sub acţiunea:
— substanţelor de creştere din grupa vitaminelor;
— stimulatorilor încolţirii seminţelor.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN PROCESUL DE DESCOMPUNERE BIOCHIMICĂ A CELULOZEI ÎN PREZENŢA ACIDULUI *p*-AMINOBENZOIC CA STIMULATOR

Nr. crt.	Sursa de N_2 şi cantitatea de APAB	Celuloză, g	
		rămasă	descompusă*)
1	$NaNO_3$ + 0,1 mg APAB	0,0518 0,0524	0,0478
2	$NaNO_3$ + 0,0001 mg APAB	0,0562 0,0588	0,0425
3	$NaNO_3$ la martor	0,0580 0,0588	0,0416
4	glicocol + 0,1 mg APAB	0,0202 0,0234	0,0782
5	glicocol + 0,0001 mg APAB	0,0332 0,0352	0,0658
6	glicocol la martor	0,0462 0,0442	0,0548

*) Rezultat mediu

c) Urmărirea procesului de nitrificare în prezenţa stimulatorilor de creştere selectivi şi a herbicidului 2,4-D.

După prezentarea modului de lucru în diversele ipoteze de studiu, rezultatele obţinute se concretizează în tabelele de mai jos.

Pe baza rezultatelor obţinute se stabilesc o serie de concluzii, din care se desprind ca mai importante:

a) În procesul descompunerii biochimice a celulozei se constată că toate substanţele stimulatoare utilizate au acţiune pozitivă, acţiunea cea mai evidentă manifestînd-o pigmenţii din frunze, fapt care ar explica calitatea superioară a composturilor de frunze.

Tabela 2

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN PROCESUL DE DESCOMPUNERE BIOCHIMICĂ A CELULOZEI ÎN PREZENŢA PIGMENŢILOR DIN FRUNZE

Nr. crt.	Concentraţia pigmentului, mg	Felul pigmentului							
		clorofile		carotine		xantofilă		martor	
		celuloză, g		celuloză, g		celuloză, g		celuloză, g	
		rămasă	descompusă	rămasă	descompusă	rămasă	descompusă	rămasă	descompusă
1	0,1	0,085	0,915	0,112	0,888	0,193	0,807		
2	1,0	0,025	0,775	0,391	0,609	0,409	0,591		
3	10,0	0,287	0,713	0,398	0,602	0,443	0,557		
4	—	—	—	—	—	—	—	0,456	0,544

Tabela 3

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN PROCESUL DE DESCOMPUNERE BIOCHIMICĂ A CELULOZEI ÎN PREZENŢA STIMULATORILOR DE CREŞTERE DIN GRUPA VITAMINELOR

Nr. crt.	Concentraţia stimulatorului, g	Felul stimulatorului							
		B_1		B_2		PP′		martor	
		celuloză, g		celuloză, g		celuloză, g		celuloză, g	
		rămasă	descompusă	rămasă	descompusă	rămasă	descompusă	rămasă	descompusă
1	10^{-1}	0,332	0,668	0,335	0,665	0,510	0,490		
2	10^{-3}	0,221	0,779	0,172	0,829	0,314	0,314		
3	10^{-5}	0,112	0,888	0,118	0,882	0,223	0,777		
4	10^{-7}	0,075	0,925	0,075	0,925	0,168	0,832		
5	—	—	—	—	—	—	—	0,554	0,450

b) În procesul de amonificare a ureei se constată:
— substanţele din grupa vitaminelor, inclusiv APAB, au acţiune stimulantă, acţiunea optimă prezentînd-o APAB, urmat de vitamina B_1 şi PP′, iar acţiunea mai slabă manifestînd-o vitaminele D_2 şi B_2;
— stimulatorii de creştere, împreună cu 2,4-D arată variaţii în funcţie de concentraţii şi condiţii de lucru, depăşirea concentraţiilor maxime inhibînd procesul;

Tabela 4

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN PROCESUL DE DESCOMPUNERE BIOCHIMICĂ A CELULOZEI ÎN PREZENŢA STIMULATORILOR DE ÎNCOLŢIRE A SEMINŢELOR

Nr. crt.	Durata, zile	Concentraţia stimulatorului, g	Felul stimulatorului									
			Acid beta-indolil acetic		Acid alfa-naftoxi acetic		Acid beta-naftoxi acetic		2,4-diclor-fenoxiacetat de Na		Martor	
			celuloză, %		celuloză, %		celuloză, %		celuloză, %		celuloză, %	
			rămasă	descompusă	rămasă	descompusă	rămasă	descompusă	rămasă	descompusă	rămasă	descompusă
1	8	5×10^{-4}	22,30	77,70	20,30	79,70	17,20	82,80	12,30	87,70		
2		5×10^{-6}	15,00	85,00	16,00	84,00	13,90	86,10	10,90	89,10		
3		5×10^{-8}	2,20	97,80	15,50	84,50	4,40	95,60	10,00	90,00		
4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,70	69,30
1	10	5×10^{-4}	27,00	73,00	28,58	71,42	27,70	73,30	33,10	66,90		
2		5×10^{-6}	24,33	75,67	27,23	72,77	23,90	76,10	24,80	75,20		
3		5×10^{-8}	19,30	80,70	19,20	80,80	10,80	89,20	20,20	79,80		
4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,56	65,14
1	12	5×10^{-4}	36,30	63,70	44,20	55,80	34,70	65,30	36,50	63,50		
2		5×10^{-6}	31,10	68,90	28,80	71,20	24,00	76,00	24,90	75,10		
3		5×10^{-8}	20,70	79,30	22,50	77,50	12,70	87,30	24,40	75,60		
4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	42,88	57,12

c) Se consideră că scăderile în producție, semnalate în special la folosirea cantităților maxime și nerationale de

Tabela 5

REZULTATELE OBTINUTE ÎN PROCESUL DE AMONIFICARE AL UREEI SUB ACTIUNEA SUBSTANȚELOR DE CREȘTERE DIN GRUPA VITAMINELOR

Nr. crt.	Durata, zile	Amoniac degajat (format), în mg		
		Felul substanțelor*)		
		Martor	Vitamina B_1 (aneurina)	Vitamina H' APAB
1	2	0,92	2,09	1,21
2	2	0,41	1,16	0,68
3	2	0,76	1,79	1,30
4	2	0,51	1,17	0,84
5	4	0,47	0,69	1,17
6	3	0,28	0,54	0,84
7	3	0,28	0,50	1,24
8	4	0,49	0,65	1,09
9	5	0,91	0,98	3,30
10	3	0,70	0,82	0,48
Total**)		5,73	10,39	12,56

Observații *) Concentrația folosită a fost de 0,0002 % corp activ.
**) Totalul corespunde la cantitățile finale de azot amoniacal format după o durată de 30 de zile.

Tabela 7

REZULTATELE OBTINUTE ÎN PROCESUL DE AMONIFICARE AL UREEI ÎN PREZENȚA STIMULATORILOR DE ÎNCOLTIRE A SEMINȚELOR

Nr. crt.	Felul probei	Concentrația stimulatorului, mg	N amoniacal, mg	N-amidic transformat, %
1	Martor	–	6,61	28,36
2	Acid alfa-naftoxiacetic	200	6,46	27,73
		100	7,16	30,68
		50	7,39	31,71
		25	7,51	32,20
3	Acid beta-naftoxiacetic	100	7,26	31,16
		50	7,86	33,73
		25	8,03	34,45
		1	8,49	36,43
4	2 4-D	20	7,66	32,87
		10	7,78	33,40
		5	7,84	33,64
		1	8,52	36,56
5	Hetero auxină, acid beta-indolil acetic	20	7,44	31,43
		10	7,88	33,72
		5	7,19	33,95
		1	8,56	36,74
6	Acetat de uranil	1	8,56	36,74
		200	7,90	33,90
		100	8,12	34,85
		50	8,44	36,22
7	Acetat de uranil + 2,4-D	200 : 20	4,27	17,43
		100 : 40	5,62	24,13
		50 : 5	6,21	26,65
		25 : 1	6,97	29,91

2,4-D, nu ar fi străine de acțiunea negativă a acestei substanțe asupra descompunerii biochimice a celulozei, cît și a proceselor de amonificare și nitrificare din sol.

d) În procesul de nitrificare se constată o mai mare sensibilitate la intervenția factorilor externi și a limitelor de concentrații folosite.

Tabela 6

REZULTATELE DE ANSAMBLU OBTINUTE ÎN IPOTEZA DE STUDIU DIN TABELA 5

Nr. crt.	Felul probei	N amoniacal, mg	N-amidic amonificat, %.
1	Martor	5,73	24,59
2	B_2 (lactoflavina)	6,36	27,28
3	B_1 (aneurina)	10,39	44,59
4	D_2 (ergosterina-iradiată)	6,51	27,90
5	H' (APAB)	12,65	54,29
6	PP' (nicotinamida)	7,87	3,78

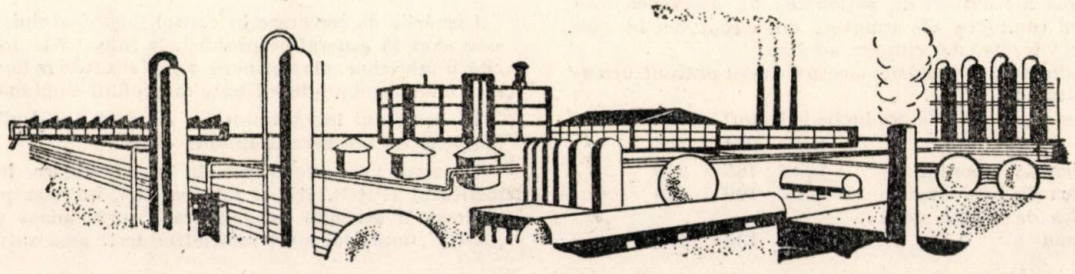
Tabela 8

REZULTATELE ACTIUNII STIMULATORILOR DE CREȘTERE ASUPRA PROCESULUI DE NITRIFICARE (REZULTATELE MEDII A DOUĂ PROBE)

Nr. crt.	Felul stimulatorului	Concentrația*)	Sol natural		Sol suplimentat cu $(NH_4)_2SO_4$, $CaCO_3$		N nitrificat, %
			NO_3, mg	N_2, mg	NO_3, mg	N_2, mg	
			la 100 g sol uscat la aer		la 100 g sol uscat la aer		din $SO_4(NH_4)_2$ $CaCO_3$
1	Acid alfa-naftoxiacetic	0,1	0,197*)	0,044	0,068	0,015	2,2
		0,05	0,253	0,057	0,166	0,031	4,4
		0,025	0,253	0,057	0,161	0,036	5,2
		0,001	0,590	0,133	0,295	0,036	9,5
2	Acid beta-naftoxiacetic	0,2	0,050**)	0,102	0,590	0,133	17,2
		0,1	0,081**)	0,018	0,590	0,133	17,2
		0,05	0,084	0,019	0,590	0,133	17,2
		0,025	0,390	0,088	0,771	0,400	57,1
3	2,4-diclorfenoxi-acetat de sodiu	0,02	0,253**)	0,057	0,148	0,033	4,8
		0,01	0,771	0,400	0,253	0,057	8,1
		0,005	1,771	0,400	0,590	0,133	17,2
		0,001	1,771	0,400	1,771	0,400	57,1
4	Heteroauxină-acid beta-indolil acetic	0,02	0,390**)	0,088	0,197	0,044	6,3
		0,01	0,590**)	0,133	0,253	0,057	8,1
		0,005	0,590**)	0,133	0,253	0,057	8,1
		0,001	1,771	0,400	1,771	0,400	57,1
5	Acetat de uranil	0,2	0,390**)	0,088	0,253	0,057	8,1
		0,1	0,443**)	0,100	0,886	0,200	28,5
		0,05	1,771	0,400	1,771	0,400	57,1
		0,025	1,771	0,400	1,771	0,400	57,1
6	Martor	–	0,390	0,088	0,590	0,133	17,2

Observații: *) Concentrația în mg la 1 ml soluție de stimulator adăugat.
**) La aceste probe s-a semnalat și prezența azotului nitros (NO_2).

În concluzie, la utilizarea oricăror substanțe ca stimulatori pentru germinarea semințelor, sau ca ierbicide, se impune să se acorde o atenție deosebită, căci numeroase substanțe au acțiune pozitivă, sau negativă, asupra descompunerii biochimice a celulozei, a procesului de amonificare a ureei și a procesului de nitrificare.



ÎMBUNĂTĂȚIRI ADUSE PROCESULUI TEHNOLOGIC DE FABRICARE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU AZOT LA COMBINATUL CHIMIC I. V. STALIN, ÎN VEDEREA CREȘTERII CAPACITĂȚII LOR DE PRODUCȚIE ȘI REDUCERII PREȚULUI DE COST

Ing. L. Claudian

Pentru a realiza o producție mărită de îngrășăminte la Combinatul Chimic I. V. Stalin, era necesar să se mărească în același timp capacitatea a trei fabrici din cadrul combinatului și anume: fabrica de amoniac, fabrica de acid azotic și cea de azotat de amoniu.

Dificultăți legate de găsirea căilor celor mai potrivite apăreau în toate trei cazurile, cele mai mari referindu-se însă la fabrica de amoniac, ca urmare pe de o parte a complexității proceselor și instalațiilor, iar pe de altă parte a costului investițiilor.

Pentru *fabrica de amoniac* soluția a fost găsită prin inovația propusă de inginerii Popa Oliviu și Constantinescu Mircea care prevedea micșorarea caracterului endoterm al reacției de conversie prin introducerea de aer în tuburile reactoare, permițînd astfel conversia unei cantități de gaz cu 50% mai mare și cu un randament corespunzător.

Experimentarea noului procedeu a avut loc în luna ianuarie 1957; în luna februarie a început execuția lucrărilor de construcție, iar în luna mai, cînd era programată oprirea generală a fabricii pentru revizia anuală, toate utilajele ce nu necesitau dislocarea altora în funcție erau montate. Racordurile și montarea unor utilaje s-a executat în timpul opririi pentru revizie.

Mărirea capacității s-a făcut cu minimum de fonduri investite; aceasta a fost posibil nu numai printr-o atentă examinare a capacității fiecărui utilaj în parte și folosirea lui mai rațională, ci și prin schimburi de tehnologie. Astfel, s-au obținut importante economii de investiții prin utilizarea nemodificată a instalației de spălare a gazului de sinteză în vederea îndepărtării oxidului de carbon. În acest scop, spălarea cu leșie cuproamoniacală a fost înlocuită cu leșie pe bază de formiat de cupru, care are o capacitate de absorbție a oxidului de carbon cu mult mai mare.

La *fabrica de acid azotic*, a cărei mărire de capacitate a fost studiată de un alt grup de ingineri, s-au găsit de asemenea soluții de realizare cu investiții reduse.

Astfel, prin micșorarea rezistențelor din circuite, s-a putut ajunge la creșterea corespunzătoare a capacității ventilatoarelor din instalația de ardere a amoniacului, ocolindu-se astfel problema extrem de dificilă a importului de ventilatoare speciale. De asemenea, folosindu-se temperatura joasă a apei de răcire și intensificînd recirculația acidului, s-a realizat o creștere substanțială a capacității de absorbție la turnurile instalației de acid azotic diluat. Capacitatea de absorbție a mai fost sporită și prin utilizarea parțială, în acest scop, a turnurilor de oxidare de la instalația de acid azotic concentrat, cărora li s-a majorat umplutura de inele Raschig.

În *fabrica de azotat de amoniu* locurile înguste se evidențiau la fazele de neutralizare, evaporare și cristalizare. Pentru eliminarea lor s-a montat un nou neutralizator, celui vechi dîndu-i-se utilizarea ca vas tampon; s-a montat un al doilea evaporator și s-a mărit turația valțurilor de cristalizare, prin înlocuirea motoarelor de acționare; de asemenea s-au înlocuit unele conducte și armături din circuitele în care se depășeau vitezele de curgere admise.

Prin soluțiile date și lucrările efectuate s-au obținut următoarele rezultate:

a) Creșterea capacității de producție în raport cu anul 1955:

	1955	1956	1957
Fabrica de amoniac	100	165	225
Fabrica de acid azotic	100	100	140
Fabrica de azotat de amoniu	100	133	190

b) Dinamica valorii mijloacelor de bază, în raport cu anul 1955 (respectiv necesitatea noilor fonduri investite):

	1955	1956	1957
Fabrica de amoniac	100	125	151
Fabrica acid azotic	100	103	104
Fabrica de azotat de amoniu	100	105	109

În concluzie, la o creștere a producției cu 125% la fabrica de amoniac, cu 40% la fabrica de acid azotic și cu 90% la fabrica de azotat de amoniu, valoarea mijloacelor de bază a crescut corespunzător cu 51%, 4% și 9%.

c) Calitatea produselor intermediare sau finite nu a suferit în ultimii doi ani modificări demne de semnalat. S-a continuat a se combate tendința de aglomerare a azotatului de amoniu prin adaos de amarant, mijloc ce s-a verificat a fi de o eficacitate mulțumitoare. Nu s-a reușit însă pînă în prezent să se livreze un produs granulat, de calitate corespunzătoare.

d) Indicii de utilizare la marea majoritate a utilajelor au înregistrat importante creșteri, astfel: la sobele de ardere finală cu 36%; la turnul de spălare cu leșie de cupru a gazului de sinteză cu 36%; la elementele de ardere a amoniacului cu 25%; la ventilatoarele de oxizi de azot cu 25%; la concentratoarele soluției de azotat de amoniu cu 40%; la valțurile de cristalizare a azotatului de amoniu cu 40%.

e) Prin intensificarea proceselor, în cea mai mare parte a agregatelor din fabricile de amoniac, acid azotic și azotat de amoniu, consumurile specifice de materii prime și utilități nu au crescut, ci dimpotrivă au înregistrat unele scăderi, astfel: consumul de gaz metan pentru amoniac cu 1,5%; consumul de energie electrică pentru amoniac cu 1%, consumul de energie electrică pentru acidul azotic cu 2,25%.

f) Productivitatea muncii în fabricile de amoniac, acid azotic și azotat de amoniu a înregistrat o creștere substanțială ca urmare a măririi capacităților de producție, astfel: la fabrica de amoniac cu 15%; la fabrica de acid azotic cu 73%; la fabrica de azotat de amoniu cu 42%.

g) Ca urmare a micșorării indicilor de consum și a cheltuielilor de secție, prețul de cost a fost redus substanțial atît la produsele intermediare — amoniac, acid azotic — cît și la cel final, azotatul de amoniu. În raport cu anul 1955, s-au înregistrat următoarele scăderi de prețuri:

	1955	1956	1957	1958
Amoniac	100	83	71	65
Acid azotic	100	80	66	60
Azotatul de amoniu	100	76	66	57

Lucrările de cercetare în cadrul Combinatului I. V. Stalin s-au axat în general pe problemele ridicate de mărirea capacității fabricilor, ale obținerii de catalizatori în țară și de realizare a unor noi produse legate de profilul combinatului.

În domeniul îngrășămintelor de azot s-a studiat posibilitățile de obținere a amoniacaților.

De asemenea, este în curs de experimentare, împreună cu institutul IPROCHIM și fabrica SIN, un nou procedeu de obținere a azotului neaglomerabil, prin adaos de sintamol „NNO", material mult mai ieftin decît amarantul.

REALIZĂRI ÎN SECTORUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE MINERALE, LA COMBINATUL CHIMIC Nr. 1, PE PERIOADA 1956—1958

Ing. T. Bota

În cadrul Combinatului Chimic nr. 1, sectorul de îngrăşăminte minerale şi-a axat activitatea pe două obiective principale, şi anume : pe de o parte activitatea de cercetare pentru găsirea şi experimentarea de noi îngrăşăminte minerale, cu azot, iar pe de altă parte urmărirea şi îmbunătăţirea procesului de producţie în instalaţiile puse în funcţiune, în vederea obţinerii de produse de calitate, la un preţ de cost cît mai scăzut.

1. Activitatea de cercetare

Colectivul de cercetători al combinatului, în colaborare cu institutele de cercetare şi proiectare pentru industria chimică — ICECHIM şi IPROCHIM — au studiat, în fază pilot, îngrăşămîntul mixt „Nitrofosfat" obţinut prin procedeul carbonic, avînd compoziţia 18% N_2 şi 13% P_2O_5. Experimentările sînt în curs, rezultatele obţinute nefiind încă concludente.

În paralel, s-a mai studiat injectarea în sol a amoniacului lichid şi problema îngrăşămintelor greu levigabile, în speţă experimentarea unui îngrăşămînt obţinut din uree condensată cu formaldehidă.

Referitor la îngrăşămîntul greu levigabil, s-a obţinut un sortiment cu 40% N_2, din care o treime solubilă imediat în apă, iar două treimi solubilizîndu-se treptat, în perioadele de vegetaţie.

Lipsa de date complete provine din faptul că experimentările au fost suspendate după un an.

2. Activitatea în producţie

În cadrul Combinatului Chimic nr. 1 se produce, la scară industrială „Nitrocalcar", după următorul proces tehnologic : piatra de calcar este sfărîmată iniţial într-un concasor, apoi într-o moară cu ciocane şi ulterior transformată în praf, într-o moară cu bile. Transportul prafului se face pneumatic prin intermediul pompelor Füller, tip şnec.

Amoniacul lichid este transformat în amoniac gazos şi introdus în neutralizator, unde reacţionează cu acid azotic concentraţie 50%. Reacţia este exotermă, temperatura ridicîndu-se la 100—105°C. Soluţia de NH_4NO_3 obţinută are un conţinut de 60%, urmînd a fi concentrată în două trepte, şi anume în evaporatorul I, la 65—70%, iar în evaporatorul II la 95—96%. Evaporarea se face în vid.

Soluţia de azotat de amoniu de concentraţie 96%, la 135°C, se amestecă cu praf de calcar, în proporţie de 60% NH_4NO_3 şi 40% calcar, într-un granulator şnec, obţinîndu-se nitrocalcarul cu un conţinut mediu de 20,5% N_2.

Nitrocalcarul obţinut este ambalat sau depozitat în vrac.

În desfăşurarea procesului tehnologic au intervenit o serie de greutăţi şi deficienţe, o parte fiind înlăturate, iar o altă parte fiind în curs de eliminare, urmărindu-se continuu o îmbunătăţire a produsului şi o scădere a preţului de cost. Citäm în acest sens :

a) Montarea unui *p*H-metru cu ventil de reglare automată, care va reduce pierderile de amoniac prin reducerea consumului în neutralizator.

b) S-a realizat mecanizarea fabricii de nitrocalcar prin utilizarea elevatoarelor şi benzilor transportoare.

c) Alimentarea cu piatră a concasorului se face manual, iar aducerea pietrei se face cu roaba sau cu vagonete Decauville, ceea ce provoacă pierderi şi necesită manoperă multă şi deci costisitoare.

d) Pentru îmbunătăţirea sistemului de descărcare a vagoanelor în buncăr s-au introdus benzi transportoare metalice, în cascadă, pentru transportul calcarului.

e) Pentru ambalarea nitrocalcarului din vrac se studiază, împreună cu Filiala IPROCHIM Sibiu, utilizarea craterului, utilaj de mare productivitate. Prin punerea în producţie a acestui utilaj, se va rezolva expedierea în cantităţi mari a produsului, în perioadele de consum maxim.

f) S-au întîmpinat greutăţi şi în obţinerea concentraţiei, exprimată în conţinutul în azot şi la granulaţie. Prin observarea felului cum lucrează granulatorul, tamburul de răcire şi ciurul de sortare, s-a constatat că ciurul de sortare nu separa praful de granule. În acest sens s-a realizat modificarea sistemului de scuturare prin înlocuirea arcurilor laterale cu arcuri suspendate, amortizate pe bucşe de cauciuc, astfel că s-au eliminat trepidaţiile transmise clădirii, vibraţiile ciurului fiind mult amplificate.

Pe perioada 1956—1958 s-au primit reclamaţii asupra calităţii produsului.

Din punct de vedere al costurilor de producţie se menţionează că acestea sînt mai mari decît cele de tranzacţie de pe piaţa mondială.

Cauzele care duc la această diferenţă provin, pe de o parte din preţurile ridicate ale amoniacului şi acidului azotic, iar pe de altă parte din gradul de ocupare al capacităţii instalaţiei, care se cifrează la unele agregate la 30—40%.

Pentru remedierea acestei situaţii şi pentru a putea realiza îngrăşămîntul la un preţ de cost cît mai scăzut, este necesară armonizarea fabricii, în toate fazele procesului tehnologic.

În acest sens se propune :

a) la moara de piatră instalarea unui concasor, a unei mori cu ciocane şi a unui ventilator de rezervă.

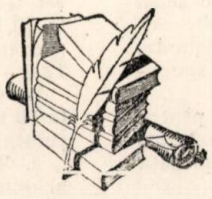
b) La treapta a doua de evaporare, dublarea corpului de încălzire.

c) La granularea nitrocalcarului montarea unui al doilea granulator.

d) Punerea în funcţiune a staţiei de cristalizare a azotatului de amoniu tehnic.

Prin realizarea acestor măsuri tehnico-organizatorice producţia fabricii va putea creşte cu 30% faţă de capacitatea instalată actualmente, ceea ce va duce la o reducere considerabilă a preţului de cost, apreciată după primele evaluări la circa 50%.

Mărirea capacităţii de producţie la nitrocalcar este însă în funcţie de condiţiile de consum ale acestuia şi, din acest punct de vedere, agricultura va trebui să hotărască oportunitatea lui, atît pe linie tehnică, cît şi economică.



FABRICAREA SUPERFOSFATULUI DIN FOSFORITE DE IMPORT ÎN INSTALAȚIA DE LA COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX"

Ing. Gh. Macavei

Pentru fabricarea superfosfatului, la Combinatul chimic Karl Marx se utilizează procedeul discontinuu.

Ca utilaje principale, instalația constă din:

— Un malaxor tip Höverman, împreună cu aparatele de dozare a acidului sulfuric și a fosfaților naturali de calciu.

— Un tunel de reacție în care circulă vagonetele, împreună cu utilajele anexe — trolii mecanice, sistemul de exhaustoare (ventilatoare).

— Instalațiile de alimentare cu acid (pompe centrifuge) și cu fosforite sau concentrate de apatită (benzi de transport).

Instalația este construită pentru funcționarea pe apatite, iar în momentul schimbării materiei prime cu fosforite provenite din orientul apropiat asiatic, parametrii de fabricație au trebuit să fie modificați, ținînd seamă de specificul fosfaților naturali și de sistemul de fabricație.

În scopul stabilirii noilor condiții de lucru, s-au efectuat o serie de încercări în laborator și în instalația industrială. Deși numărul lor a fost limitat de urgența începerii fabricației, ele au fost suficient de concludente pentru a fixa parametrii tehnologici.

Din consultarea literaturii de specialitate, se pare că fosforitele din orientul apropiat asiatic sînt provenite din zăcăminte recent descoperite, făcînd parte din categoria formațiunilor sedimentare cu structură stratificată (6 — 8 m grosime). După compoziția lor chimică, se aseamănă cu unele fosforite din Africa de Nord.

În tabela 1 este dată compoziția chimică a cîtorva fosforite din Africa de Nord, alături de compoziția fosforitei asiatice, a fosforitei de Florida și a concentratelor de apatită de Kola.

Tabela 1

Componentul	Apatite de Kola	Minereuri de fosforite				
		Orientul apropiat asiatic	Gafsa Africa	Maroc Africa	Constantin Africa	Florida S.U.A.
H_2O combinată + materii organice	0,71	neanalizat	3,86	2,41	3,94	3,02
P_2O_5	38,69	27,10	30,20	34,03	25,71	33,39
SO_3	0,27	1,86	2,80	1,68	2,30	0,93
CO_2	urme	10,00	5,65	3,24	10,16	2,78
SiO_2	3,48	2,71	2,86	2,50	4,26	5,83
Fe_2O_3	0,72	0,27	0,35	0,37	0,40	1,27
Al_2O_3	1,52		0,87	0,53	0,82	1,07
CaO	52,10	51,01	49,47	52,09	47,10	48,79
MgO	0,08	neanalizat	0,57	0,22	2,14	0,40
Na_2O	0,32	3,12	1,38	0,72	1,20	0,30
K_2O	0,13	neanalizat	0,09	0,07	0,05	0,09
Cl	0,06	neanalizat	0,05	0,03	0,02	0,05
F	2,74	3,18	2,85	3,43	2,92	3,50

După cum rezultă din tabelă, conținutul în carbonați al fosforitei de Asia este mai ridicat decît al fosforitelor marocane, ceea ce implică o comportare deosebită în timpul reacției cu acidul sulfuric.

Din punct de vedere chimic, fosforul este legat în fosforite sub formă de fluorapatită (microcristale diseminate în masa carbonaților, silicaților, sulfaților etc.).

În ce privește caracteristicile fizice și structurale ale fosfaților naturali, una din cele mai importante este suprafața specifică totală, care deosebește în mod esențial fosforitele de concentratele de apatite.

Această caracteristică reprezintă un factor important al solubilității și al reactivității fosfaților naturali cu acizii organici și anorganici, determinînd de cele mai multe ori, în cazul uzinelor amplasate lîngă zăcăminte importante, sistemul de instalație, aducînd în cazul fosforitelor simplificări importante în procesul tehnologic.

Suprafața specifică totală variază între 11,9 m^2/g pentru fosforitele din Florida, la 21,8 m^2/g pentru cele din Africa de Nord (Gafsa), față de 1,2 m^2/g cît reprezintă suprafața totală a apatitei.

Aceleași considerații sînt valabile și pentru fosforitele asiatice, fapt demonstrat practic prin randamentul de descompunere mai ridicat în cazul fosforitelor (76 — 80%) decît în cazul apatitelor (73 — 74%), randamente realizate în instalația discontinuă de la Combinatul chimic Karl Marx.

Cantitatea de acid sulfuric necesară teoretic pentru transformarea fosforitei de Asia în superfosfat s-a calculat din compoziția chimică a fosforitei, pe baza următoarelor reacții:

$$10\ Ca_5F(PO_4)_3 + 35\ H_2SO_4 \rightarrow 15\ Ca(H_2PO_4)_2 + 35\ CaSO_4 + 10\ HF$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaSO_4 \quad (1)$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_3 + H_2O \quad (2)$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\ HF \quad (3)$$

$$R_2O_3 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow R_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O \quad (4)$$

$$Na_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \quad (5)$$

$$CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O \quad (6)$$

După compoziția fosforitei (tabela 1) și reacțiile stoechiometrice, cantitatea de H_2SO_4 M.H. necesară pentru 100 g fosforite va fi:

Pentru P_2O_5	$27,10 \times 1,38 =$	37,39 g H_2SO_4 M.H.
Pentru CO_2	$10,00 \times 2,23 =$	22,30 g H_2SO_4 M.H.
Pentru F	$3,18 \times 2,58 =$	8,20 g H_2SO_4 M.H.
Pentru R_2O_3	$0,27 \times 2,65 =$	0,75 g H_2SO_4 M.H.
Pentru Na_2O	$3,12 \times 1,58 =$	4,92 g H_2SO_4 M.H.
Pentru CaO nelegat	$0,37 \times 1,78 =$	0,65 g H_2SO_4 M.H.
Total		74,21 g H_2SO_4 M.H.

Calculul de mai sus, precum și compoziția chimică a fosforitei, se referă la o probă medie, luată din mai multe loturi și cu care s-au executat încercările de laborator.

În instalație s-a lucrat cu o fosforită de compoziție asemănătoare, pentru care, printr-un calcul analog, s-a stabilit un raport g H_2SO_4 M.H./100 g fosforită, teoretic, de 73,50.

Probele s-au executat în laborator, în vase de sticlă. Cantitatea necesară de acid sulfuric s-a încălzit pînă la o temperatură fixată, cînd s-a pornit agitarea, o dată cu introducerea fosforitei, într-un ritm uniform. Agitarea a durat 1 1/2 — 5 min. După agitare, vasul cu conținutul lui s-a introdus într-o etuvă încălzită la o temperatură stabilită, unde s-a ținut o oră, pentru coacere.

În acest fel s-au elaborat șarje, urmărind diferiți parametri, astfel:

1. Menținînd temperatura acidului la 60°C, durata agitației timp de 5 min și coacerea timp de o oră la 85°C raportul acid/fosforite față de cel teoretic variind între 74% și 82%, și concentrația acidului crescînd de la 60% la 70%, analizele efectuate la 24 ore după preparare au indicat creșterea proporțională cu concentrația acidului, a procentului de P_2O_5 solubil în apă de la 10,9% la 13,4%, procentul de P_2O_5 solubil în citrat variind de la 9,2% la 12,5 %.

Se subliniază că concentrația în P_2O_5 solubil crește cu concentrația acidului, pînă la concentrația de 68%. Acest lucru este explicabil prin faptul că umiditatea produsului finit scade o dată cu creșterea concentrației.

2. Menținînd concentrația acidului la 68%, durata agitației timp de 5 min, coacerea făcîndu-se în mod natural fără menținerea temperaturii, cu raportul acid/fosforite față de cel teoretic, de 82%, iar temperatura acidului variind de la 50 la 70°C, analiza superfosfatului făcută la 24 ore după preparare a indicat un procent de P_2O_5 solubil în citrat de 12,2 — 12,6 %.

Se subliniază că creșterea temperaturii în intervalul de la 50 la 70°C nu atrage după sine o variație sensibilă a conținutului de P_2O_5 solubil în citrat.

3. Menținînd temperatura acidului la 60°C, concentrația acidului la 68%, durata agitației timp de 5 min, coacerea

făcîndu-se prin răcire rapidă şi variind raportul acid/fosforite, faţă de cel teoretic de la 71 la 90 %, analiza superfosfatului după 24 de ore de la fabricare a indicat un procent de P_2O_5 solubil în citrat, care a variat de la 10,1 la 12, 7%.

Se subliniază că raportul optim de atac a fost cuprins între 80 şi 82% din cel teoretic, adică 59 — 60 kg H_2SO_4 M.H./100 kg fosforită.

4. Menţinînd temperatura acidului la 50°C, concentraţia acidului la 60 %, durata agitaţiei timp de 5 min, coacerea făcîndu-se timp de o oră, la temperaturi variind între 80 şi 115°C, iar raportul acid fosforite faţă de cel teoretic variind de la 81 — 100%, analiza superfosfatului făcută la interval de 48 de ore după preparare a indicat un procent de P_2O_5 solubil în apă de 12,9 — 14,3 %, mărirea temperaturii de coacere favorizînd acest procent.

5. Menţinînd temperatura acidului la 60°C, concentraţia acidului la 64%, durata agitaţiei timp de 5 min, raportul acid/fosforite faţă de cel teoretic la 83 %, coacerea făcîndu-se la 95 — 100°C, timp de o oră şi variind timpul de maturizare de la o zi la 23 zile, se constată, prin analiză, că procentul de umiditate scade de la 16,10% la 2,08 %, cu cît timpul de maturizare creşte, că procentul de P_2O_5 (aciditate) creşte, iar procentul de P_2O_5 solubil în apă creşte de la 13,4 la 16,6 % în aceleaşi condiţii.

În concluzie, din rezultatele obţinute în laborator s-au stabilit parametrii tehnologici pentru prepararea superfosfatului din fosforite, astfel: temperatura acidului sulfuric 60°C; concentraţia acidului sulfuric 68%; raportul (*R*) g H_2SO_4 M.H./100 g fosforite = 59 — 60; durata de agitare 2 — — 5 min; timpul de coacere 1 h; temperatura de coacere 90 — 100°C.

La acestea se mai adaugă şi următoarele observaţii:

a) Influenţa temperaturii acidului sulfuric este mai mică decît aceea a concentraţiei lui;

b) amestecarea este importantă pentru buna desfăşurare a reacţiilor, dar prelungirea ei nu contribuie la ameliorarea produsului finit;

c) raportul acid/fosforite are o mare importanţă: dacă raportul este prea mic, conţinutul în P_2O_5 solubil va fi mic, iar dacă este prea mare, superfosfatul nu se întăreşte şi nici procentul de P_2O_5 nu creşte.

Eliminarea umidităţii are o importanţă deosebită în perioada de maturizare; pentru fiecare procent de umiditate micşorat corespunde, conform datelor obţinute, o creştere în P_2O_5 solubil de 0,22%.

Plecînd de la rezultatele obţinute în laborator, s-a trecut la experimentarea fabricaţiei în instalaţia industrială.

De la început s-au întîmpinat greutăţi, ceea ce a determinat modificarea parţială a parametrilor stabiliţi în fază de laborator.

Tabela 2

COMPOZITIA SUPERFOSFATULUI DUPĂ 24 DE ORE DE DEPOZITARE

Nr şarjei	P_2O_5 total, %	P_2O_5 solubil în apă, %	P_2O_5 solubil în citrat, %	P_2O_5 aciditate, %	H_2O, %	Randamentul de descompunere, %
1	15,3	11,4	12,1	5,1	19,9	79
2	15,7	11,0	11,9	6,0	22,0	76
3	15,6	11,8	12,5	6,0	23,6	80
4	17,8	12,8	13,6	2,9	18,5	76,5
După şapte zile de depozitare						
5	—	12,0	13,0	3,1	20,5	—
6	—	12,4	13,2	4,1	21,2	—
7	—	12,8	13,7	3,6	20,5	—
8	—	12,0	13,0	3,4	19,7	—
9	—	12,3	13,2	3,2	17,9	—
10	—	13,0	14,0	3,9	19,8	—
11	—	12,9	13,8	3,0	18,9	—
12	—	12,4	13,1	3,4	19,1	—
13	—	12,0	13,0	2,8	19,7	—
14	—	12,8	14,0	3,3	22,1	—

Datorită timpului redus de rămînere a amestecului acid-fosforite în malaxor, reacţia s-a continuat cu vehemenţă în vagonetele de reacţie.

Pentru a modera reacţia, s-a scăzut temperatura iniţială a acidului sub 50°C (40 — 45°C).

Datorită specificului instalaţiei, timpul de rămînere în tunel a trebuit micşorat la 20 min, în loc de o oră, cît se stabilise în laborator (perioada de coacere).

Din aceste motive (temperatura acidului şi durata de coacere), temperatura pulpei la ieşirea din malaxor avea 66°C, iar superfosfatul în timpul şederii în tunel a atins temperatura maximă de 80°C.

Pentru a ajunge la o temperatură mai mare (102°C) din momentul fabricării şi pînă la ieşirea din tunel, respectiv descărcare, a trebuit să se ridice temperatura iniţială a acidului la 65°C.

În concluzie, s-au stabilit următorii parametri tehnologici: temperatura acidului sulfuric 42°C; concentraţia acidului sulfuric 68%; raportul (*R*) kg H_2SO_4M.H./100 kg fosforite = 60; durata de agitare (timp de retenţie în malaxor 45 s; timp de coacere 20 min; temperatura de coacere 75 — 80°C; aciditatea în malaxor 30 — 33%.

La cîteva şarje experimentale s-au obţinut următoarele rezultate (tabela 2).

Din cauza temperaturii scăzute şi a timpului scurt de coacere, precum şi din cauza imposibilităţii executării operaţiei importante de lopătare în perioada şederii superfosfatului în magaziile de maturizare, umiditatea lui rămîne practic aceeaşi, ca la începutul perioadei de maturizare. Din motivele arătate mai sus, o prelungire a şederii în magazie nu duce la micşorarea umidităţii lui. O scădere cu 50% a umidităţii ar face posibilă creşterea conţinutului de P_2O_5 solubil cu circa 1,5%.

În decursul fabricaţiei s-au obţinut rezultate şi mai mici din cauza dozajului imperfect al materiilor prime, în special al fosforitei, care din cauza umidităţii variabile — depozitul aflîndu-se sub cerul liber — nu s-a pretat la o dozare corespunzătoare în dozatorul cu taler existent. (Necesitatea păstrării cît mai constante a raportului *R* a fost arătată în încercările de laborator).

În scopul verificării dozajului de acid şi fosforite în vederea obţinerii raportului optim *R*, în timpul fabricaţiei s-a introdus şi controlul acidităţii la malaxor, aciditate ce trebuia să fie cuprinsă între 30 şi 33% H_2SO_4.

În concluzie, compoziţia chimică medie a superfosfatului fabricat din fosforite importate din Orientul apropiat asiatic, în instalaţia discontinuă de la Combinatul chimic Karl Marx, este următoarea:

P_2O_5 total	17 —18 %
P_2O_5 solubil în apă	12,5—12,7%
P_2O_5 solubil în citrat	13,5—13,6%
P_2O_5 aciditate liberă	3,4— 2,9%
H_2O umiditate	19,5—20 %

În condiţiile de laborator, după 23 de zile, umiditatea superfosfatului a scăzut la circa 2% apă şi aciditatea la 0,5 %. Aplicînd aceste condiţii ideale superfosfatului preparat în instalaţia industrială, ar rezulta că pe urma acidităţii libere de circa 3% solubilul în citrat ar mai cîştiga 1% P_2O_5 şi în urma micşorării umidităţii la 2 — 3% apă, s-ar adăuga P_2O_5-ului solubil încă 3,5%. Ar rezulta deci un superfosfat cu 18% P_2O_5 solubil.

Aceste condiţii însă nu se pot realiza în practică în procedeele obişnuite de fabricaţie şi cu atît mai puţin în instalaţiile discontinue şi care nu posedă utilajele adecvate vînturării, lopătării, depozitării etc.

Fără îndoială că în instalaţiile cu procedeu continuu de fabricaţie — Moritz Standardt — se pot obţine rezultate superioare acelora din instalaţiile discontinue, în urma îmbunătăţirii randamentului de descompunere, precum şi posibilităţile de eliminare a umidităţii în timpul maturizării superfosfatului, în depozite corespunzătoare.

După datele obţinute în ce priveşte comportarea fosforitelor în reacţiile de descompunere cu acid sulfuric, considerăm că adaptarea uscătoarelor rotative în tehnologia fabricării superfosfatului din fosforite ar putea da rezultate satisfăcătoare.

Pornind de la premisele că:

a) suprafaţa specifică totală fiind de circa 20 ori mai mare ca la apatită, reactivitatea fosforitelor este şi ea mai mare;

b) temperatura ridicată în perioada coacerii accelerează reacţiile de descompunere;

c) micşorarea umidităţii atrage după sine mărirea conţinutului în P_2O_5 solubil, şi avînd în vedere că în practica fabricării superfosfatului triplu granulat se utilizează acest gen de uscătoare rotative, în cazul reacţiei dintre acidul fosforic şi fosforite, prin adaptarea acestora la procesul obişnuit de fabricare a superfosfatului din fosforite s-ar putea obţine în acelaşi utilaj, condiţiile favorabile a trei faze importante: coacerea, maturizarea şi granularea.

Deoarece maturizarea este favorizată de temperaturi mai scăzute, temperatura optimă fiind cuprinsă între 35 şi 40°C, prin studierea bilanţului termic în funcţie de fluxul de material, într-un uscător rotativ în echicurent, s-ar putea evita supraîncălzirile în faza finală.

Din punct de vedere economic, pentru instalaţiile cu funcţionare discontinuă şi care nu posedă utilaje anexe adecvate, utilizarea fosfaţilor naturali cu conţinut scăzut în P_2O_5 nu este rentabilă.

Redăm mai jos o situaţie comparativă (indici) a preţului de cost pentru superfosfat produs din fosforită şi din concentrate de apatite, în trimestrul I/1958, la Combinatul chimic Karl Marx.:

Dacă utilităţile şi cheltuielile de regie rămîn aproximativ constante, diferenţa este la materiile prime, care reprezintă circa 48% pentru superfosfatul din fosforite, faţă de 34% pentru superfosfatul din apatite, ceea ce reprezintă un spor la preţul de cost, în cazul fosforitelor, de 27,0 %.

Superfosfat din:	Acid sulfuric	Concentrat fosfatic	Utilităţi + regie	Preţ de cost, total
Fosforite	104,4	339,1	105,2	127,0
Apatite	100,0	100,0	100,0	100 0

Concluzii

Prelucrarea fosforitelor importate din orientul apropiat asiatic în instalaţia de la Combinatul chimic Karl Marx nu este rentabilă.

Datorită utilajului neadecvat, superfosfatul obţinut este de calitate inferioară, tip II, sau declasat, ceea ce atrage după sine un preţ de vînzare mai scăzut, iar preţul de cost al superfosfatului este mai ridicat decît în cazul superfosfatului produs din concentratele de apatite.

FABRICAREA SUPERFOSFATULUI SIMPLU, GRANULAT ŞI A FLUORSILICATULUI DE SODIU, LA UZINELE DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE „PETRU PONI"

Ing. M. Dumitrescu

Pînă în 1958, la U.I.C. „Petru Poni" fabricarea superfosfatului se făcea într-o instalaţie discontinuă, care asigura o capacitate de producţie destul de ridicată.

În luna mai 1958, o dată cu intrarea în funcţiune a instalaţiei noi de fabricare a superfosfatului prin procedeul continuu „Moritz-Standardt", procesul tehnologic a fost modificat radical şi adaptat procesului continuu de fabricaţie.

În noua instalaţie, aproape toate muncile manuale au fost înlocuite printr-o mecanizare avansată. De asemenea, s-a căutat să se asigure aparatura de dozaj a materiilor prime şi întreaga instalaţie a fost inclusă într-un sistem de blocare şi semnalizare.

Procesul tehnologic se desfăşoară, în principiu, astfel:

— Materia primă — minereurile fosfatice — sosite în uzină în vagoane de cale ferată închise, este repartizată prin dispozitive automate pe întreaga suprafaţă a magaziei de depozitare. Secţia de fabricaţie este alimentată cu material sortat.

— Dozarea materiei prime fosfatice se face cu un cîntar automat.

— Materia primă dozată de cîntarul automat intră printr-un burlan în malaxor, unde are loc amestecul dintre minereul fosfatic şi acidul sulfuric, printr-o malaxare intensă, obţinîndu-se un amestec fluid care este evacuat continuu în reactorul de superfosfat Moritz-Standardt.

— În reactor, pasta de superfosfat este supusă unui proces de întărire, care durează 3—6 ore.

— Superfosfatul este transportat prin rotirea întregului reactor în zona de tăiere a caruselului.

— Caruselul este prevăzut la periferie cu cuţite de răzuire, cu ajutorul cărora, prin rotire, superfosfatul este tăiat, apoi deversat şi transportat în depozitul de superfosfat.

— Acidul sulfuric necesar fabricaţiei este depozitat în două rezervoare, de unde, cu ajutorul pompelor, este ridicat în instalaţie, la vasul de nivel constant.

Dozarea acidului care intră la diluare se face cu ajutorul unui dozator rotativ, prevăzut cu preaplin reglabil.

— Apa necesară diluării acidului se repartizează în mod egal în cele trei vase de diluare, cu ajutorul a trei dozatoare cu membrană.

— Vasele de diluare a acidului sînt prevăzute în interior cu serpentine de răcire.

— Din ultimul vas de diluare, acidul sulfuric trece, printr-un vas de nivel constant, la dozatorul rotativ care alimentează malaxorul.

— Superfosfatul preparat este aruncat în depozit.

— În depozit, superfosfatul cald este supus unei acţiuni de vînturare, în scopul de a asigura o mai bună amestecare a masei, în vederea definitivării reacţiei. Aceste operaţii se fac cu ajutorul a două greifere, timp de 4—5 zile.

— Superfosfatul astfel pregătit trebuie lăsat în depozit o perioadă de 20—25 zile, pentru maturizare; după aceasta, superfosfatul este luat de greifere şi adus în buncărele de alimentare a unui sistem de benzi transportoare şi elevator şi încărcat direct în vagoane.

Calitatea superfosfatului

În ultimii ani, calitatea produsului fabricat apreciată după conţinutul procentual de P_2O_5 asimilabil a variat foarte puţin. Astfel:

P_2O_5 solubil în apă	1955	1956	1957	1958
	16,0	16,7	16,5	17,0

Creşterea minimă a conţinutului de P_2O_5 solubil în apă de la 16% la 17% se datoreşte sistemului mecanic imperfect de dozare şi amestecare a materiilor prime.

Un factor care condiţionează realizarea superfosfatului de calitate este granulaţia materiei prime. Cu cît măcinarea fosfaţilor este mai fină, cu atît suprafaţa totală a particulelor este mai mare şi deci viteza de reacţie este mai mare, aceasta desfăşurîndu-se în primul rînd pe suprafaţa particulelor.

Granulaţia fosforitelor din Orientul apropiat asiatic are 10% refuz pe sita de 100 ochiuri/cm², respectiv 68% refuz pe sita de 1 600 ochiuri/cm², faţă de 12% refuz pe sita de 1 600 ochiuri/cm² cît are concentratul de apatită. Datorită acestui fapt, superfosfatul obţinut din prima categorie este de calitate slabă şi randamentul de descompunere mic.

Pentru ca procesul de descompunere a apatitei să se desfăşoare în totalitatea sa şi cu o viteză maximă, acidul sulfuric trebuie să se introducă cu o concentraţie de 67—68% (în procesele continue) şi la temperatura de 55—60°C, sau la 50—55°C vara, asigurîndu-se astfel calitatea corespunzătoare a superfosfatului.

Alţi factori care condiţionează calitatea superfosfatului sînt: durata şi condiţiile de amestecare. Parametrii sistemului mecanic de malaxare determină gradul de contact între acid şi apatită, tinzînd spre obţinerea unui amestec intim

și energic între minereu și acid și sînt dați de viteza de rotație a agitatorului, respectiv viteza periferică.

Pentru aceasta, în cursul lunii noiembrie 1958, s-a înlocuit malaxorul cu axe orizontale printr-un amestecător vertical cu patru agitatoare, viteza periferică fiind 5 m/s, iar timpul de retenție în malaxor, de numai două minute. Cum însă durata optimă de amestecare este considerată 6—7 min, se va modifica viteza de rotație a ultimelor două agitatoare și introducerea lor mai adînc în malaxor.

În fine, macerarea produsului condiționează calitatea superfosfatului. După cum s-a arătat, în procesul tehnologic descompunerea definitivă a fosfatului și îndepărtarea excesului de umiditate are loc la depozitarea acestuia în depozit și vînturarea lui. Accelerarea descompunerii se obține prin răcirea și pulverizarea superfosfatului, imediat după evacuare, cît și prin lopătarea lui.

Indici tehnico-economici obținuți:

	1957	1958
Acid sulfuric M. H., kg/t P_2O_5	2 210	2 030
Apatită, kg/t P_2O_5	3 257	2 930
Energie electrică, kWh/tP_2O_5	55	49
Apă, m³/tP_2O_5	5	3

În 1957, o mare parte din producție a fost realizată din fosforite din Orientul apropiat asiatic, al căror conținut mare în carbonați duce la un consum mărit de acid sulfuric, iar concentrația mică în P_2O_5 (28% față de 39% la concentratele de apatită) are ca rezultat obținerea unui produs de calitate inferioară, cu 13—14% P_2O_5.

În anul 1958, în limita posibilității, s-au urmărit separat indicii de consum pe sorturi de materie primă.

Indicii nu sînt însă concludenți, deoarece, deși instalația este prevăzută cu cîntar pentru apatită, totuși, datorită variației în umiditate a materialului, cîntarul se înfundă și nu funcționează, fiind necesară dozarea printr-un sistem improvizat care nu este precis.

Dificultăți în producție

În cazul că trebuie să se lucreze cu amestecuri de fosforite din Orientul apropiat asiatic și concentrate de apatită de Kola, instalația mecanizată de descărcare a fosfaților din vagoanele de cale ferată trebuie să asigure depozitarea separată a celor două materii prime. Datorită unor defecțiuni mecanice ale depozitelor de descărcare, uneori s-a ajuns la amestecul necontrolat al acestor materii prime și prin aceasta, procesul tehnologic nu a mai putut fi respectat și condus spre obținerea unui randament maxim, dat fiind că în instalația continuă trebuie să se lucreze cu un acid sulfuric de densitate 1,53—1,54 și la o temperatură de 55—60°C pentru apatita de Kola și cu un acid de densitate 1,58—1,60 și la o temperatură de 35—40°C, pentru fosforite.

Deoarece condițiile de fabricație sînt complet diferite, în cazul amestecurilor necontrolate s-au întîmpinat greutăți mari și s-au pierdut cantități apreciabile de P_2O_5 prin nerealizarea unui randament maxim de trecere a P_2O_5 insolubil în forma solubilă.

Pentru dozarea apatitei, s-a introdus un cîntar automat care însă nu a dat rezultatele scontate, întrucît umiditatea apatitei sosită în uzină este de 3—10%, față de 1—2% pentru care este construit cîntarul respectiv. În această situație, s-a trecut la un dozaj provizoriu și neprecis, ceea ce a dus la obținerea unui produs cu variații mari de calitate și randamente slabe de transformare.

Pentru diluarea și dozarea acidului, a fost necesară modificarea din mers a sistemului de diluare și alimentare cu acid, pentru a face față la o capacitate de producție mărită față de proiectul inițial.

De asemenea, malaxorul orizontal, montat la pornirea secției, nu a dat rezultatele scontate, nici pentru o capacitate redusă. În această situație, s-a montat un malaxor vertical de construcție sovietică, la care, cînd s-a lucrat cu apatită de Kola s-a ajuns la un produs de 18—19% P_2O_5, echivalent cu 16,3% P_2O_5 solubil și 12% P_2O_5 liber la evacuarea din reactor.

O altă completare ce trebuie realizată este accelerarea lucrărilor de construcție pentru mărirea depozitului de superfosfat în vederea asigurării duratei de maturizare normală a produsului finit.

Fabricarea superfosfatului granulat

În cursul anului 1958 s-a montat și dat în exploatare o instalație modernă de granulare și amonizare a superfosfatului.

Spre deosebire de alte instalații, la uzinele de îngrășăminte chimice Petru Poni, granularea se face pe granulatoare sistem taler, cu posibilități de amonizare a superfosfatului, pînă la un conținut de 2,5% azot, sau chiar la procentaje mai mari, în cazul cînd se introduce acid sulfuric suplimentar pe talerul de granulare.

În această instalație se poate granula superfosfatul obținut din apatite de Kola și fosforite asiatice (proporția materiilor prime 3 : 1), imediat după ieșirea din reactor.

Procesul tehnologic se desfășoară în principiu astfel: Superfosfatul mărunțit și apoi măcinat este trecut pe talerele de granulare, unde prin rotirea acestora cu 10 rot/ min se granulează.

Pentru reglarea dimensiunilor granulelor, talerele pot fi înclinate după necesitate, înclinația optimă găsită la probele tehnologice fiind de 47,5—48°.

Pe talerele de granulare, superfosfatul se stropește cu o soluție de silicat de sodiu, pentru asigurarea unei rezistențe mecanice mărite, sau se poate stropi numai cu apă. În cazul că se lucrează cu amoniac, superfosfatul se va stropi și cu o cantitate foarte mică de acid sulfuric.

Granulele formate pe talere sînt deversate pe gulerul granulatorului, unde se pudrează cu praf de fosforite sau cu carbonat de calciu, pentru micșorarea acidității libere și uscarea granulelor. Dacă se lucrează cu amonizare, neutralizarea se face cu amoniac.

Granulele pudrate sau amonizate sînt sitate, separîndu-se partea utilă (2—4 mm) de partea fină și grosieră. Granulele de 2—4 mm sînt trecute direct în magazie, unde se vîntură cu ajutorul podului rulant, pentru evitarea aglomerării.

Refuzul format din praf, granule fine și grosiere, se reîntoarce în circuit, căzînd pe banda înclinată de alimentare a superfosfatului proaspăt.

Factorii care influențează procesul de granulare

Granularea pe taler se realizează printr-o operație mecanică de rulare a unor nuclee de superfosfat, punîndu-se în valoare proprietățile tixotropice ale materialului granulat. Datorită acțiunii mecanice din granulator, aceste nuclee se vor strînge unele lîngă altele, formînd o structură aproape omogenă.

Factorii care influențează capacitatea de granulare sînt:

1. *Structura granulară a materialului.* Materialul ce urmează a fi granulat trebuie să fie în prealabil măcinat, pentru ca procesul de granulare să fie condus cu ușurință și să se micșoreze la maximum procentul de granule mici.

2. *Modul de alimentare cu material și soluția de stropire.* Cu cît materialul de alimentare este mai fin, cu atît mai bine trebuie pulverizate lichidele de stropire. Raportul dintre materialul ce intră pe granulator și cantitatea de soluție de stropire trebuie să fie constant, pentru a putea păstra o granulație constantă a produsului finit ce iese de pe talerul de granulare.

3. *Dimensiunile granulelor.* Variația dimensiunilor granulelor se poate face prin: viteza de rotație a talerului, înălțimea gulerului de deversare și înclinația granulatorului.

Granulatoarele de la uzinele de îngrășăminte chimice Petru Poni pot fi reglate numai în ce privește înclinația și turația, parametri care au fost urmăriți în cadrul probelor tehnologice, găsindu-se următoarele condiții optime: turația — 10 rot/min; înclinația — 47,5—48°.

Considerații asupra superfosfatului granulat obținut la uzinele de îngrășăminte chimice Petru Poni

În uzină s-au făcut încercări de granulare cu material macerat și proaspăt, precum și cu superfosfat din apatite de Kola, fosforite din orientul apropiat, sau amestecul acestora.

În toate cazurile, instalația a corespuns, cu singura greutate că în cazul granulării materialelor proaspete, se înfundă instalația de transport și dozare.

Deoarece s-a lucrat în majoritatea timpului cu pudră de carbonat de calciu pentru neutralizare și uscare, calitatea superfosfatului granulat a rămas în general aceeași cu a superfosfatului intrat în instalația de granulare, procentul de P_2O_5 asimilabil menținîndu-se, cu variații de ± 0,5% față de conținutul în P_2O_5 asimilabil al superfosfatului negranulat.

Randamentele slabe de transformare a P_2O_5 total în P_2O_5 asimilabil se datoresc faptului că instalația de fabricație lucrează fără aparate de dozare a materiilor prime și sistemul de malaxare nu este încă bine pus la punct.

De asemenea, în perioada probelor, secția de fabricație a lucrat cu amestecuri neconstante de apatite de Kola și fosforite din Orientul apropiat.

Randamentul de granulare preconizat (95% granule între 2 și 5 mm) nu a fost atins din cauză că secția nu a avut la dispoziție sitele cu dimensiunile prescrise (s-a lucrat cu site de 44 și 8 mm, în loc de 4 și 5 mm).

În instalație s-au făcut încercări de amonizare și s-a obținut superfosfat granulat cu un conținut de 1,6—2% azot.

Fabricarea fluorosilicatului de sodiu

Apatita de Kola conține aproximativ 2,5—2,7% fluor, sub formă de fluorură de calciu. În timpul atacului apatitei cu acid sulfuric, reacționează și fluorura de calciu, formînd acidul fluorhidric care intră în reacție cu bioxidul de siliciu conținut în apatită, formînd tetrafluorura de siliciu (stare gazoasă); aceasta, prin absorbție în apă, dă naștere acidului fluorosilicic, care, tratat cu o soluție de clorură de sodiu, trece în fluorosilicat de sodiu.

Absorbția gazelor fluorurate și obținerea fluorosilicatului de sodiu, la uzinele Petru Poni se face în următoarea instalație:

Gazele aspirate din malaxor și din reactorul Moritz-Standardt sînt trecute în două turnuri, unde se stropesc în contracurent cu apă. La intrare, gazele au un conținut de aproximativ 10—15 g/m³. În primul turn de absorbție, se obține o soluție de 10—11% acid fluorosilicic, care se trimite în secția de prelucrare în fluorosilicat.

În primul turn se stropește cu soluție de 2%, care se obține în turnul al doilea (turnul final), iar în turnul al doilea, se stropește cu apă curată.

Ca materiale de construcție, pentru aparatura de absorbție s-a folosit cauciuc și bachelită (conducte bachelitizate și turnuri căptușite cu cauciuc). Soluția de acid fluorosilicic 10% se trimite continuu la două decantoare, unde se depune gelul de silice. Soluția limpede trece în reactorul de precipitare. În reactor se introduce apoi soluția de clorură de sodiu 25% și se agită aproximativ trei minute.

Deoarece în reactor, alături de hexafluorosilicat de sodiu se află încă și gel de silice, separarea lor se face prin sedimentare, avîndu-se în vedere că viteza de depunere a gelului de silice este de zece ori mai mică decît a fluorosilicatului. Pentru această separare, reactorul este prevăzut cu trei ștuțuri aflate la diferite înălțimi.

După separare, cristalele de fluorosilicat trec la centrifugă, unde se execută și o spălare cu apă și apoi trec la uscare.

Uscarea se face într-un uscător cu șnec prevăzut cu manta de încălzire cu abur. Din uscător, fluorosilicatul cu o umiditate de maximum 1% și 0,1% HCl, trece la ambalare.

Deoarece fluorosilicatul de sodiu este un produs toxic pentru organismul omenesc, întreaga aparatură de precipitare, uscare și ambalare este ermetic închisă, asigurîndu-se și o ventilație eficace.

DISCUȚII

Se aduc completări cerute în cursul dezbaterilor asupra mai multor probleme, ca: încadrarea îngrășămintelor fosforoase de la noi în GOST (GOST-ul prevede pentru fosforite 14% P_2O_5 solubil, iar la noi se realizează 14,5 P_2O_5); concentrația acidului cu care s-a lucrat (conținutul cel mai mare în P_2O_5 s-a obținut cu un acid de 80—82%); timpul de malaxare; reducerea consumurilor specifice (mai ales prin mărirea randamentului de transformare a P_2O_5 total în P_2O_5, ținînd seama și de umiditate; la Combinatul chimic nr. 2 s-a atins un randament de transformare pînă la 88%), explicația faptului că din apatite de Kola se obține un superfosfat cu numai 15,5 % P_2O_5 solubil în citrat (lipsa de maturizare, vînturare, umiditate mărită etc., condițiile de prelucrare a fosforitelor de import etc.

CÎTEVA CONSIDERAȚII PRIVIND FABRICAREA SUPERFOSFATULUI GRANULAT LA U. S. A. S.

Ing. A. Vieru

Construcția U.S.A.S. a început în anul 1956, pe baza proiectelor sovietice, cu utilaje cheie aduse din U.R.S.S. și la 15 februarie 1959 a intrat în probe tehnologice.

Unitatea construită este cea mai mare din țară din punct de vedere al capacității de producție și este utilată cu dispozitive mecanizate și automatizate, ceea ce o situează pe planul unei uzine cu înaltă tehnicitate.

Procesul tehnologic de fabricare a superfosfatului se desfășoară într-un reactor similar cu cel de la Uzina P. Poni, deosebindu-se numai în ceea ce privește operația de granulare.

Operația de granulare constă din următoarele faze mai importante: superfosfatul neutralizat se aduce de la depozit cu un transportor într-un buncăr intermediar, iar de aici este adus cu alimentatorul cu bandă în buncărul de alimentare al granulatorului. În granulator se aduce apa pentru umectare. Granulele umede obținute în granulator sînt aduse pentru uscare în tamburul de uscare.

Uscarea se face cu gazele din focare, obținute prin arderea păcurii.

Gazele din focare se amestecă în camera de amestecare cu aer pînă la 500°C și trecînd prin tamburul de uscare se purifică de praf într-un ciclon, se spală cu apă într-un turn și cu ajutorul unui ventilator se evacuează în atmosferă. Granulele uscate intră din tamburul de uscare printr-o cameră de descărcare și cu elevatorul se aduc pe un ciur vibrator.

Produsul se separă pe ciur după mărimea granulelor în 3 porțiuni: — granule sub 1 mm; granule de la 1—4 mm; granule peste 4 mm.

Granulele mai mari de 4 mm se concasează, iar după concasare prin jgheaburi de scurgere și elevator, se adaugă la materialul care iese din tamburul de uscare.

Granulele mai mici de 1 mm se aduc cu șnecul în buncărul de încărcare al granulatorului.

Granulele cu dimensiuni de la 1—4 mm, care se prezintă ca produs finit, se aduc cu ajutorul unui transportor, în buncărele de ambalare. Din acestea prin intermediul vanei cu sector trec în buncărul de deasupra cîntarelor și apoi într-un cîntar semiautomat.

Greutatea cîntărită se ambalează în saci de hîrtie Kraft. Sacii se cos cu mașina de cusut și se distribuie în depozit cu încărcători automați. Aducerea ambalajului în depozit se face cu un monorai.

Mecanizarea și automatizarea procesului de producție

Fabrica de superfosfat este utilată cu o serie de aparate făcînd parte din cadrul controlului tehnologic și al automatizării procesului de producție și care constau din: regula-

toare automate cu acțiune indirectă, semnalizare tehnologică electrică, sisteme de blocare electrică și telecomandă.

Secția operativă a fabricii de superfosfat reprezintă partea cea mai importantă a întregului ciclu tehnologic și de funcționarea ei depinde productivitatea întregii fabrici și calitatea produsului finit.

În secția operativă se realizează prelucrarea continuă a concentratului de apatită cu acid sulfuric. În urma reacției se obține superfosfat și gaze fluorhidrice. Primul se trimite în depozit pentru prelucrarea finală, al doilea se absoarbe sub forma de acid fluosilicic în secția de fluosilicat.

Factorii principali care determină desfășurarea procesului tehnologic de descompunere a concentratului de apatită, calitatea și cantitatea produsului finit sînt: menținerea stabilă și continuă a concentrației și temperaturii acidului sulfuric folosit pentru amestecarea cu concentratul de apatită; menținerea stabilă și continuă a proporțiilor în greutate prescrise între cantitățile de concentrat de apatită și acid sulfuric diluat; calitatea amestecării acidului diluat și calitatea amestecării concentratului de apatită cu acidul în amestecător.

Aceste condiții se realizează astfel:

a) *Menținerea automată a concentrației prescrise de acid sulfuric, care se aduce pentru amestecare cu concentratul de apatită.*

Acidul sulfuric, cît și apa, cad sub presiune constantă din rezervoarele respective în amestecător. După diluare, acidul intră în măsurătorul de concentrație. Măsurătorul de concentrație realizează comparația continuă a greutăților specifice cu un acid etalon de concentrație cunoscută apropiată de cea necesară procesului tehnologic.

Rezultatele comparației gravimetrice sînt înregistrate de manometre diferențiale sub formă de cădere de presiune în tuburile piezometrice. Căderea de presiune care caracterizează valoarea abaterii (greutatea specifică) a acidului de controlat față de acidul etalon, se transformă de manometrul diferențial în impuls electric corespunzător, care se transmite la regulatorul de concentrație.

În regulator, impulsul electric obținut de la manometrul diferențial se amplifică și se transformă în impuls pneumatic de comandă, care acționează asupra membranei supapei montate pe conducta de alimentare cu apă a amestecătorului.

Astfel fiecare modificare a concentrației este însoțită de modificarea corespunzătoare a cantității de apă care este adusă pentru diluare.

b) *Menținerea automată a proporțiilor prescrise în greutate între concentratul de apatită și acidul sulfuric care se aduce pentru amestecare.*

Cantitatea de concentrat în greutate se dozează cu dozator gravimetric cu bandă. Cantitatea de acid în greutate corespunzătoare cantității de apatită se menține automat cu ajutorul regulatorului de debit în modul următor: acidul sulfuric diluat intră printr-un debitmetru cu fantă; presiunea de transversare prin fantă, care caracterizează mărirea instantanee a debitului (în unități de greutate) de acid, se înregistrează de manometrul diferențial sub formă de presiune și se transformă în impuls electric care se transmite regulatorului de debit; în regulator impulsul electric se amplifică și se transformă în impuls pneumatic de comandă, care se transmite supapelor de reglare, montate pe conducta de acid înaintea amestecătorului.

c) *Reglarea automată a regimului de temperatură.*

Menținerea în mod automat a temperaturii prescrise a masei care se trece din amestecător la cameră, este un factor determinant în productivitatea și calitatea produsului finit.

Variația temperaturii poate avea loc din următoarele motive: temperatura de reacție la amestecarea materiilor prime; temperatura și cantitatea materiilor prime aduse la amestecător; pierderile de căldură în atmosfera înconjurătoare. Ultimii doi factori depind de condițiile meteorologice și nu pot fi reglați, însă, pot fi luați în considerare la stabilirea regimului tehnologic, mai ales că aceste variații deși sînt mari, se petrec în mod lent în timp. Primul factor este unicul care influențează asupra regimului tehnologic de temperatură și anume *temperatura acidului diluat.* Reglarea temperaturii acidului diluat se realizează în modul următor: în rezervorul de înălțime pentru acid se montează o serpentină prin care trece aburul; temperatura acidului se măsoară după diluarea lui prin termometru cu rezistență; impulsul pneumatic de comandă se transmite de la regulator la supapa de reglare pentru cantitatea variabilă de aburi care se aduce pentru încălzirea acidului.

d) *Controlul temperaturii.*

În afară de reglarea automată a temperaturii acidului sulfuric, se prevede de asemenea un control independent al temperaturii pentru: acidul din rezervorul de înălțime; apa din rezervorul de înălțime; acidul în debitmetru; masa din amestecător.

Mecanismele și aparatura automată pentru camera de superfosfat cu acțiune continuă, după destinația lor și caracterul funcțiunilor pe care le îndeplinesc, se pot împărți într-o serie de agregate și anume:

a. Mecanisme pentru transportul concentratului de apatită din depozit la cameră;

b. Mecanisme și aparatură pentru prepararea și dozarea acidului sulfuric și a concetratului de apatită.

c. Mecanisme de amestecare a reactivilor și descărcarea masei în cameră.

d. Mecanisme pentru camera propriu-zisă și carusel.

e. Mecanisme pentru transportarea superfosfatului din depozit și împrăștierea lui.

Mecanismele agregatelor de la punctele *a, d* și *e* sînt mecanisme cu dispozitive electrice de acționare individuală; mecanismele agregatelor de la punctele *b* și *c* în scopul unei comenzi mai ușoare, sînt reunite într-un sistem unic de comandă, semnalizare și blocare.

În acest sistem se încadrează: amestecătorul de apatită și acid; dozatorul gravimetric pentru apatită; regulatorul de cantitate și concentrație al acidului sulfuric, precum și regulatorul de temperatură; semnalizatorii nivelului de apă și acid din rezervoarele de înălțime; semnalizatorul prezenței concentratului de apatită în buncărul cîntarului de dozare, semnalizatorul, prezenței aerului în conducta principală de aer comprimat.

Elementele de semnalizare tehnologică cuprind: semnalizarea de indicare; semnalizarea de avertizare și semnalizarea de avarii.

În prima categorie sînt cuprinse semnalele luminoase ce se conectează automat pentru: umplerea buncărului de apatită la dozator; conectarea motorului care acționează dozatorul de apatită; conectarea tuturor agitatoarelor malaxorului; funcționarea camerei; funcționarea caruselului; funcționarea transportorului sub cameră; reglarea cantității și concentrației de acid care intră în malaxor; reglarea manuală a parametrului de mai sus; poziția supapei care reglează aducerea aburului pentru încălzirea acidului.

În categoria semnalizării de avertizare se încadrează dispozitive care au destinația de a preveni personalul cînd unul din parametri a atins valorile critice și este necesar a se interveni pentru lichidarea perturbărilor. În acest sens se face semnalizarea pentru avertizare în cazul: coborîrii nivelului concentratului de apatită în buncărul izolatorului; coborîrii nivelului acidului din rezervorul de înălțime; căderii presiunii în conducta de aer comprimat. Semnalizarea automată de avertizare este atît optică, cît și acustică.

Semnalizările în caz de avarii însoțesc întotdeauna acțiunea instalației de blocare automată și sînt destinate pentru a indica personalului cauza deconectării sistemului. Aceasta are loc în următoarele cazuri: lipsa concentratului de apatită pe banda dozatorului; coborîrea nivelului de apă în rezervorul de înălțime; coborîrea nivelului de acid în rezervorul de înălțime; închiderea supapei de reglare pe conducta de aducție a acidului; căderea presiunii în conducta principală de aer comprimat.

Secția de granulare a superfosfatului cuprinde de asemenea parametri cu control automat și dispozitive de semnalizare și blocare.

Important pentru procesul tehnologic de granulare al superfosfatului este regimul optim de umectare a superfosfatului neutralizat și regimul termic de uscare a superfosfatului granule în tamburul de uscare.

Din lipsa unui dispozitiv de determinare permanentă a umidităţii atît la superfosfatul iniţial, cît şi la cel umectat problema s-a soluţionat pe cale indirectă. Se menţine umiditatea necesară superfosfatului pentru granulare prin stabilirea cantităţilor de superfosfat şi apă aduse în granulator. Superfosfatul se dozează cu ajutorul alimentatorului şi apa cu ajutorul rotametrilor.

Măsuri pentru îmbunătăţirea tehnologiei

Deşi ar fi prematur să se facă aprecieri concrete asupra viitoarelor îmbunătăţiri în desfăşurarea producţiei, totuşi se poate arăta ceea ce s-a întreprins pentru adaptarea tehnicii înaintate în paralel cu desfăşurarea lucrărilor de investiţii şi în raport cu perspectivele de viitor ale uzinei.

În instalaţia existentă de superfosfat brut există posibilitatea de prelucrare şi obţinere a superfosfatului granulat necesar agriculturii, numai pentru 1/3 din capacitate.

Dacă în locul granulatorului cu tambur existent, se vor monta patru granulatoare cu taler, folosind produsul direct din circuitul camerei de reacţie se va putea asigura granularea unei cantităţi duble de superfosfat anual. Acesta este nivelul la care se va ajunge în final cu actuala instalaţie de superfosfat brut pe baza unor modificări ce se vor aduce instalaţiei mecanizate de alimentare şi transport.

În raport cu cele arătate urmează ca în anul 1960 să intre în funcţionare noua secţie de granulare, cu care ocazie uzina de superfosfat cu capacitatea mărită va avea posibilitatea să livreze în totalitate superfosfat granulat.

Această modificare cu investiţii minime va conduce la o scădere a preţului de cost al superfosfatului granulat cu circa 20 lei/t.

În plus, actuala instalaţie de granulare poate fi folosită împreună cu o parte din utilajele sale pentru noi sortimente menite să mărească rentabilitatea uzinei.

În scopul măririi capacităţii de producţie la superfosfatul brut legat de amplificarea secţiei de granulare, uzina are în proiect montarea celui de-al doilea reactor care va fi amplasat în locul actualului atelier mecanic, încadrat în circuitul de alimentare şi transport al actualelor spaţii de depozitare. Această mărire a capacităţii de producţie va permite triplarea producţiei de superfosfat anual.

CIRCULAŢIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR DE LA PRODUCĂTOR LA CONSUMATOR

Ing. V. Urseanu

Date fiind cantităţile din ce în ce mai mari de îngrăşăminte minerale ce vor fi produse în viitorul apropiat în ţara noastră, ca o consecinţă a necesarului agriculturii, se consideră că problema circulaţiei acestora, de la producător la consumator, va trebui rezolvată cît mai repede în condiţii tehnico-economice optime.

În acest sens se tratează :

Cap. 1. Sistemul actual de aprovizionare şi desfacere.

Cap. 2. Situaţia actuală a ambalajului şi transportului.

Cap. 3. Situaţia actuală a depozitării şi păstrării îngrăşămintelor, pînă în momentul folosirii.

Analiza situaţiei actuale, privită prin prisma parametrilor de mai sus, scoate în evidenţă o serie de greutăţi, deficienţe şi lipsuri, cu consecinţele respective asupra agriculturii şi cu concluzia că mărirea cantităţilor de îngrăşăminte minerale ce vor circula de la producător la consumator va accentua aceste deficienţe.

Analiza greutăţilor, deficienţelor şi lipsurilor dă posibilitatea stabilirii cauzelor şi deci şi a posibilităţilor de înlăturare. În acest sens se constată şi se propune :

1. Consumatorii de îngrăşăminte sînt repartizaţi pe un număr prea mare de grupe (5) antrenînd forme, organe şi procedee diferite de aprovizionare ; se propune reducerea numărului de grupe de consumatori, la maximum 4.

2. Se consideră oportună crearea unei întreprinderi unice pe ţară, pe lîngă Centrocoop, care să se ocupe de contractarea tuturor plantelor tehnice, cu care astăzi se ocupă nouă instituţii diferite, avînd fiecare un aparat organizatoric propriu şi crearea unei alte întreprinderi care să aibă sarcina de a aproviziona cu îngrăşăminte minerale sectorul cooperatist şi individual din agricultură, în special pentru culturile tehnice cu contract, sistemul actual de repartiţie, de întocmire a listelor de destinatori şi încheierea unui număr foarte mare de contracte cu fabricile producătoare provocînd de multe ori întîrzieri în aprovizionare.

3. Pentru stabilirea necesarului de îngrăşăminte minerale şi pentru a evita risipirea lor prin aplicări necorespunzătoare, este necesar să se dea unităţilor consumatoare minimum de instrucţiuni tehnice şi indici orientativi.

4. Repartizarea sortimentelor de îngrăşăminte pe beneficiari pe de o parte şi fabrici producătoare pe de altă parte, coordonate în timp, să se facă de către Departamentul Agriculturii în colaborare cu Centrocoop şi Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, stabilindu-se o procedură simplificată, care se va elabora de comun acord.

5. O serie de greutăţi în circulaţia îngrăşămintelor au provenit din calitatea variabilă a îngrăşămintelor, cît şi din faptul că în majoritatea cazurilor s-au livrat sub formă de praf şi în vrac. Pentru eliminarea acestora se propune ca Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei să ia măsuri pentru respectarea condiţiilor de calitate, pentru granularea îngrăşămintelor în proporţie cît mai mare şi pentru livrarea lor în ambalaje corespunzătoare.

6. Pentru a evita întîrzierea sosirii îngrăşămintelor la punctele de consum, fenomen destul de frecvent actualmente, în special în perioadele de vîrf, se recomandă ca Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, împreună cu Ministerul Transporturilor şi Departamentul Agriculturii, să elaboreze o convenţie prin care să se reglementeze problema livrărilor.

7. Pentru reglementarea transportului îngrăşămintelor, din gări şi pînă la depozitele raionale sau la unităţile consumatoare, este necesar ca cooperaţia să fie înzestrată cu un parc suficient de maşini, stabilit în funcţie de programul de sosire a vagoanelor, în gările de destinaţie.

8. Faptul că producţia de îngrăşăminte este continuă, iar consumul se face numai în anumite perioade din an, problema depozitării acestora va deveni de importanţă deosebită, cu cît producţia va fi mai mare. Se constată că actualmente descărcarea îngrăşămintelor se face, în multe cazuri, direct pe rampă, cu următoarele efecte : superfosfatul absoarbe umiditatea, mai ales dacă are un exces de aciditate, devenind plastic şi aderent ; o singură ploaie face ca pierderile la îngrăşămintele neacoperite să ajungă la 20—30% ; azotatul de amoniu, ambalat în saci nebituminaţi, se aglomerează, avînd în acelaşi timp un efect corosiv asupra hîrtiei, astfel încît sacii se rup în proporţie de 40—50%, cu pierderile corespunzătoare de îngrăşăminte.

9. S-au elaborat pînă în prezent o serie de proiecte pentru adăpostirea îngrăşămintelor şi este necesar să se definitiveze soluţia optimă, mai ales în cazul în care se va considera necesar a se realiza construcţii permanente. În acelaşi timp se propune a se studia posibilităţile de realizare a unor depozite cu caracter provizoriu, sau depozitarea îngrăşămintelor în spaţiile existente, care rămîn periodic nefolosite (ex : saivanele, după plecarea oilor la păşune ; remizele de utilaj după plecarea brigăzilor la cîmp ; unele adăposturi supuse carantinei şi asanării etc.).

10. Considerînd problema depozitării îngrăşămintelor ca problema cheie în circulaţia acestora de la producător la consumator, se propune :

— Să se constituie la regiuni comisii formate din organele Ministerului Agriculturii şi Silviculturii împreună cu organele regionale şi raionale, care să stabilească reţeaua de depozite

permanente ce trebuie realizate pe raza fiecărui raion, ţinîndu-se seamă de reţeaua de căi ferate, şosele practicabile şi în special de nevoile de consum ale unităţilor grupate pe lîngă gări; de asemenea să se ţină seama de posibilităţile actuale de depozitare în staţiunile de maşini şi tractoare sau chiar la unele unităţi consumatoare, posibilităţi ce trebuie folosite.

— Capacitatea de înmagazinare a unui depozit raional permanent trebuie să reprezinte o pătrime din necesarul sectorului agricol ce îl deserveşte sau producţia pe trei luni a industriei furnizoare; aceasta înseamnă că începînd de la 1 decembrie şi pînă la 1 martie se vor umple depozitele; la 1 martie începe golirea pentru consumul de primăvară, iar cantităţile ce se livrează în lunile martie, aprilie şi mai se vor dirija direct spre locurile de consum, fără a se mai depozita; la 1 iunie depozitul este gol, iar cantităţile ce se vor livra pe perioada iunie-iulie-august se vor depozita astfel încît la 1 septembrie depozitul să fie plin şi să înceapă să se golească pentru consumul campaniei de toamnă; cantităţile ce se vor livra în perioada septembrie-octombrie-noiembrie nu se vor mai depozita, ci se vor dirija direct spre locurile de consum, astfel încît la 1 decembrie, depozitul va fi complet eliberat.

DISCUŢII

Se duc discuţii la problema ridicată, dacă M.A.S. să fie singurul beneficiar de plan C.S.P. la îngrăşăminte şi insectofungicide şi la problema existenţei unui organism unic de distribuire a îngrăşămintelor.

MECANIZAREA LUCRĂRILOR DE ADMINISTRARE A ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE ŞI A TRATAMENTELOR ÎN PROTECŢIA PLANTELOR

Ing. T. Dragoş

Cunoscînd avantajele mecanizării lucrărilor de administrare a îngrăşămintelor chimice, Institutul de Cercetări pentru Mecanizarea şi Electrificarea Agriculturii — I.C.M.E.A — — Bucureşti a luat în studiu diferite metode şi maşini, în funcţie de epoca de aplicare a îngrăşămintelor, în scopul introducerii în producţie, în termenul cel mai scurt, a maşinilor şi a metodelor cele mai raţionale şi economice şi care erau de primă urgenţă.

În problema mecanizării lucrării de administrare a îngrăşămintelor chimice înainte de semănat — adică la îngrăşarea de bază — s-au experimentat toate tipurile de distribuitoare şi toate mărcile de maşini importate special pentru aceasta. Dintre acestea amintim: distribuitorii cu lanţ, cu rulouri, cu talere, cu melc şi mărcile de maşini TR-1, STK-2,5 de construcţie sovietică, Gandy de construcţie americană, D-333 şi TS-55 de construcţie R.D.G., Amazona de construcţie R.F.G., Novitan şi Agrostroj de construcţie cehoslovacă.

Cerinţele agrotehnice care s-au impus şi care au stat la baza stabilirii tipului de distribuitor şi maşina pentru condiţiile din R.P.R. au fost următoarele:

1. Uniformitatea de împrăştiere a îngrăşămintelor pe suprafaţa solului şi incorporarea acestora în sol să fie de 90 ± 10% pentru o intensitate a vîntului de maximum 2 m/s, pe terenuri cu panta pînă la 12°.

2. Să se împrăştie sau să incorporeze toate sorturile de îngrăşăminte chimice, indiferent sub ce formă sînt ele: praf, cristale sau granule, avînd umiditatea maximă de 15% şi dimensiunile particulelor de maximum 7 mm.

3. Să se distribuie la hectar cantităţi variabile, după necesitate, de la 50 la 600 kg pentru îngrăşăminte chimice şi pînă la 2 400 kg pentru amendamente, la o singură trecere cu aceeaşi maşină, cantităţile putîndu-se regla din 25 în 25 kg pentru normele pînă la 600 kg şi din 50 în 50 kg pentru normele mai mari de 600 kg, pentru acelaşi sort de îngrăşămînt.

4. Viteza de deplasare în lucru să fie de minimum 4 km/h indiferent de pregătirea solului, iar în transport pe drumuri bune de maximum 10 km/h.

Rezultatele obţinute cu tipurile de distribuitoare amintite mai sus, au fost:

— pentru azotatul de amoniu, uniformitatea de distribuţie la o viteză a vîntului de 0,5 m/s a fost de 99% pentru distribuitorii cu melc, 86% pentru distribuitorii cu talere, 83% pentru distribuitorii cu rulouri şi 78% pentru distribuitorii cu lanţ, pentru umiditatea îngrăşămîntului de 7,2% şi pe teren orizontal;

— pentru sare potasică, uniformitatea de distribuţie a fost de 97% pentru distribuitorii cu talere, de 75% pentru distribuitorii cu melc şi de 25% pentru distribuitorii cu lanţ, iar distribuitorii cu rulouri nu au putut fi folosiţi, neputînd administra îngrăşăminte. Umiditatea îngrăşămîntului a fost de 8,7%, viteza şi panta terenului fiind aceleaşi;

— pentru superfosfat şi termofosfat, uniformitatea de distribuţie a fost de 97% pentru distribuitorii cu talere, de 92% pentru distribuitorii cu melc, 91% pentru distribuitorii cu lanţ şi 90% pentru distribuitorii cu rulouri. Umiditatea îngrăşămîntului a fost de 5,6%, iar viteza vîntului şi panta terenului au fost aceleaşi.

Din cele arătate mai sus, rezultă că pentru aceleaşi condiţii de pantă, de vînt, de umiditate şi de calitate a îngrăşămîntului, singurul tip de distribuitor care satisface cerinţele impuse, în totalitatea lor, pentru toate sorturile de îngrăşăminte, este distribuitorul cu talere. Celelalte tipuri de distribuitoare, ca cel cu rulouri, nu sînt indicate, deoarece dacă îngrăşămîntul are o umiditate mai mare de 7%, pătrunde între rulouri şi se formează astfel un cilindru plin, care nu mai trimite îngrăşămînt în mod corespunzător orificiilor romboidale aşezate în fundul lăzii, iar în masa de îngrăşămînt, din ladă, se formează bolte, astfel că distribuitorii nu mai au posibilitate de a distribui îngrăşămîntul.

Rezultate bune cu acest tip de distribuitor se pot obţine numai în cazul cînd îngrăşămîntul este foarte uscat, sub formă de praf sau granulat şi cu mărimea particulelor uniformă.

La distribuitorul cu melc s-au constatat aceleaşi fenomene ca şi la distribuitorul cu rulouri, adică acesta se îmbracă cu îngrăşămînt, devenind un cilindru plin, care se învîrteşte în gol, fără a antrena îngrăşămînt, iar la distribuitorii cu lanţ s-au format bolte în masa de îngrăşămînt, nemaiputînd antrena îngrăşămîntul în mod corespunzător, cînd acesta avea o umiditate de peste 7%.

La încercările făcute cu distribuitorii cu talere, s-a constatat că uniformitatea de 90±10% se păstează pînă la o umiditate de 15%, iar peste această limită, distribuie îngrăşămînt cu o uniformitate sub limita admisibilă de 70±20%, considerată ca acceptabilă pentru condiţiile grele de lucru, pe cînd celelalte tipuri de distribuitoare nu mai pot distribui la umidităţi mai mari de 15%, în limite de uniformitate accceptabile pentru condiţiile grele de lucru.

Acest fapt a determinat ca să se recomande producţiei folosirea maşinii echipată cu distribuitori cu talere.

Pe lîngă calitatea de distribuţie a îngrăşămintelor, maşinile cu talere au coeficientul de siguranţă în exploatare cel mai ridicat, de 0,95, faţă de celelalte tipuri, al căror coeficient de siguranţă este mai mic cu 10—15%.

Avînd în vedere cele de mai sus, începînd cu semestrul II al anului 1957, agricultura a fost dotată cu maşini de tracţiune mecanică de tipul cu talere, denumite MIT-3,6, fabricate de uzinele „Victoria" — Bucureşti, iar în prezent se găsesc în producţie peste 3 000 de asemenea maşini.

Productivitatea agregatului este de 2—3,2 ha/h. Cantităţile de îngrăşămînt ce le poate distribui la hectar sînt cuprinse în limitele de 50—600 kg, iar cantităţile de amendamente între 600 şi 2 400 kg. În caz că este necesar a se

administra pe anumite soluri amendamente, în cantităţi mai mari de 2 400 kg/ha, trebuie să se treacă cu maşina de două sau de trei ori pe aceeaşi parcelă.

*

Pe lîngă introducerea în producţie a acestei maşini, în scopul deservirii terenurilor orizontale din cadrul sectorului de stat, I.C.M.E.A. a definitivat şi omologat în anul 1958, construcţia unei maşini pentru administrarea îngrăşămintelor chimice, cu tracţiune animală, în scopul deservirii sectorului cooperatist şi a terenurilor în pantă din sectorul de stat. Această maşină este denumită MIT-2,5 şi are acelaşi principiu de funcţionare ca şi maşina cu tracţiune mecanică MIT-3,6, singura deosebire constînd în aceea că în locul triunghiului de tracţiune, are un dispozitiv pentru unul sau doi cai, iar lăţimea ei de lucru este de 2,5 m în loc de 3,6 m. Atît calitatea lucrării cît şi ceilalţi indici de lucru sînt asemănători maşinii MIT-3,6, în afară de productivitate, care are valoarea de 0,8—0,9 ha/h.

*

Tot pentru lucrarea de îngrăşare de bază a solului prin împrăştierea pe suprafaţa solului a îngrăşămintelor chimice se experimentează în prezent, două maşini prezentate ca propuneri de inovaţii, ambele cu sistemul de distribuţie de tip cu talere, una fiind purtată pe tractorul UTOS-26, iar cealaltă fiind tractată pe roţi cu pneuri, avînd lăţimea de lucru de 5,3 m şi posibilitatea de a schimba poziţia lăzii pentru îngrăşăminte în cazul transportului maşinii, reducînd lăţimea de gabarit cu 55%.

*

În ceea ce priveşte a doua categorie de lucrări, şi anume îngrăşarea solului o dată cu semănatul, s-au experimentat toate tipurile de distribuitori şi mărci de maşini existente în ţară sau aduse din import, care erau destinate să execute administrarea îngrăşămintelor concomitent cu semănatul sau cu plantatul.

Astfel, s-au experimentat semănătorile de legume SON-2,8, semănătorile pentru cereale Mc Cornick, semănătorile pentru ierburi şi cereale SZT-47, semănătorile pentru plante prăşitoare Mc Cornick, maşinile de plantat cartofi SKG-4 şi SKGK-4 A, regeneratorul pentru păşuni Mc Cornick şi altele, cu dispozitivele corespunzătoare pentru administrarea îngrăşămintelor.

Pe baza cercetărilor făcute, a rezultat că pentru aplicarea îngrăşămintelor chimice concomitent cu semănatul plantelor prăşitoare şi, în special, al porumbului, dispozitivul cel mai corespunzător este cel de tipul cu disc rotativ. Acesta se compune dintr-o cutie cilindrică pe fundul căreia se află un disc stelat rotativ, care antrenează îngrăşămîntul sub formă de praf, cristale sau granule, în tubul de conducere a îngrăşămintelor în brăzdarele ce le îngoapă pe acestea în sol, în benzi continue sau în benzi întrerupte, la adîncimea dorită.

Normele de distribuire se pot regla între 40 şi 950 kg/ha, în funcţie de turaţia discului rotativ ce este reglabilă în limitele de 10,40—47,20 rot/min, prin intermediul schimbării raportului de transmisie între roţile motrice ale semănătorii şi discul rotativ.

Uniformitatea de aplicare a îngrăşămintelor chimice granulate şi sub formă de praf ce au umiditatea pînă la 15%, a fost de 80—94% pentru superfosfat, de 85—96% pentru nitrocalcar, de 85—98% pentru azotat de amoniu praf şi granulat şi de 80—92% pentru sare potasică. Aceste date arată că administrarea îngrăşămintelor cu acest tip de distribuitor răspunde cerinţelor agrotehnice.

S-a constatat că peste o umiditate de 15% a îngrăşămîntului, distribuitorul nu mai funcţionează.

Îngrăşămintele sub formă de praf nu au putut fi administrate în condiţii satisfăcătoare de acest tip de distribuitor, decît numai dacă aveau o umiditate mai mică de 7%.

Ţinînd seamă de necesitatea îngrăşării solului, concomitent cu semănatul, în special la cultura porumbului, în scopul obţinerii de recolte care să depăşească producţia medie de 4 000 kg/ha, s-au echipat şi semănătorile de porumb 2-SPC-2 cu acest tip de distribuitor, livrîndu-se pînă în prezent agriculturii peste 4 000 bucăţi.

*

În ceea ce priveşte aplicarea îngrăşămintelor chimice concomitent cu semănatul cerealelor păioase, s-a constatat pe baza experimentărilor făcute, că nici un tip de distribuitor nu distribuie îngrăşămintele — atît pe cele sub formă de praf sau cristalizate, cît şi pe cele sub formă de granule — la o umiditate mai mare de 7%, în conformitate cu cerinţele agrotehnice.

*

În problema mecanizării administrării îngrăşămintelor chimice în timpul vegetaţiei, în special pentru plantele prăşitoare (la cereale se folosesc aceleaşi maşini ca şi pentru îngrăşarea de bază a solului), s-au experimentat diferite tipuri de cultivatoare cu dispozitive corespunzătoare de administrare a îngrăşămintelor.

Rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu dispozitivul AT-2, care funcţionează pe principiul antrenării de către două discuri şi un taler a îngrăşămîntului din cutie, în tubul metalic de conducere în brăzdarul ce îngroapă îngrăşămintele în sol, la adîncimea reglabilă pînă la 16 cm.

Normele de îngrăşămînt la hectar se pot regla de la 52 kg la 620 kg din 15 în 15 kg, în funcţie de raportul de transmisie şi poziţia sectorului gradat al fantei dintre discuri.

Uniformitatea de distribuţie este cuprinsă între 83 şi 92% pentru îngrăşămintele granulate cu umiditate sub 15% şi de 70—81% pentru îngrăşămintele cristalizate sau sub formă de praf, cu umiditatea sub 7%, pentru toate sorturile de îngrăşăminte.

Pentru a se experimenta posibilitatea de administrare a îngrăşămintelor chimice, existente în producţie, în timpul praşilelor la porumb, s-au adaptat dispozitivele AT-2 pe cultivatoarele purtate CPU-4,2, fabricate în ţară. Acestea nu au putut fi folosite decît în foarte mică măsură la lucrarea de hrănire suplimentară din cauză că îngrăşămîntul nu putea fi administrat, făcînd bolte şi înfundînd organele active, cînd acestea depăşeau umiditatea de 7% pentru cele sub formă de praf sau cristalizate şi de 15% pentru cele granulate.

*

Pe lîngă problema administrării îngrăşămintelor chimice, o problemă deosebit de grea pentru unităţile agricole este şi aceea a pregătirii îngrăşămintelor, şi care constă din următoarele operaţii:

a. amestecarea diferitelor îngăşăminte chimice între ele sau a îngrăşămintelor chimice cu cele organice;

b. granularea amestecului de îngrăşăminte organo-chimice;

c. sfărîmarea îngrăşămintelor chimice solide aglomerate în bulgări mari;

d. cernerea îngrăşămintelor înainte de alimentarea maşinilor.

În urma studiilor şi experimentărilor efectuate de către I.C.M.E.A. în acest sens, s-a ajuns la următoarele concluzii:

— lucrările de amestecare a îngrăşămintelor chimice şi a îngrăşămintelor chimice cu organice, ca şi lucrarea de granulare a amestecurilor organo-chimice, nu sînt lucrări de mare volum în stadiul actual, deci nu necesită construirea de mijloace mecanizate pentru efectuarea lor în această etapă;

— lucrările de sfărîmare şi cernere a îngrăşămintelor aglomerate sînt lucrări absolut necesare a fi mecanizate în urgenţa întîia.

Pentru problema a doua, s-a studiat posibilitatea de a se efectua aceste lucrări cu maşinile existente. Astfel au fost încercate: moara cu ciocane DKU-1,2, batoza de bătut porumb BMP-9, tocătoarea TR-4 şi batoza de cereale Tudor Vladimirescu. Ţinînd seamă de aspectul pe care-l are îngrăşămîntul înainte de a fi sfărîmat, cît şi de condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească după sfărîmare, cele mai bune

rezultate s-au obținut la efectuarea lucrării cu batoza Tudor Vladimirescu. Rezultatele sînt următoarele:

— batoza Tudor Vladimirescu lucrînd acționată de la șaiba tractorului UTOS-26 cu o viteză de rotație a tobei de 900—1 000 rot/min, sfărîmă azotatul de amoniu aglomerat în bulgări, ce au greutate pînă la 40 kg;

— productivitatea batozei la sfărîmatul îngrășămintelor este de 5 t/zi, cu un coeficient de utilizare a timpului de lucru de 0,7; se obțin 95% îngrășămînt din cantitatea sfărîmată, avînd dimensiunea granulelor sub 7 mm.

*

În afară de cele arătate anterior, o importanță deosebită o prezintă problema administrării îngrășămintelor chimice sub formă lichidă și gazoasă, în special a celor cu azot, problemă ce este în fază de cercetare în majoritatea țărilor.

În țara noastră, problema folosirii amoniacului anhidru pentru îngrășarea solului a fost ridicată pentru prima oară de către Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei, prin trimiterea spre studiere a unei propuneri de inovație privind construirea unui dispozitiv de incorporat amoniac anhidru, montat pe cultivatorul CUT-21 și pe semănătoarea IAR-511. În paralel, se studiază efectele administrării amoniacului anhidru și a soluției de amoniac.

*

Un alt procedeu de îngrășare folosit în tehnica modernă este administrarea de îngrășăminte bacteriene. Administrarea se face prin amestecarea semințelor înainte de semănat cu bacteriile preparate sub formă de praf sau gelatină (agar-agar). Această operație de bacterizare se face fie pe cale umedă, fie pe cale uscată. Pentru mecanizarea acestor operații se poate utiliza cu succes la noi în țară porzolatorul, acționat manual și mașina de tratat semințe MTS-1, acționată mecanic.

În ceea ce privește problema modificării *p*H-ului din sol, aceasta se poate realiza pe cale chimică, prin aplicarea de amendamente (var sau ghips).

Mecanizarea administrării amendamentelor se realizează prin folosirea de mașini asemănătoare celor de împrăștiat îngrășăminte chimice. Foarte frecvent, mașinile pentru împrăștierea îngrășămintelor chimice sînt folosite și la împrăștierea amendamentelor.

În țara noastră se folosește pentru administrarea mecanizată a amendamentelor, mașina MI-52 și mașinile de împrăștiat îngrășăminte chimice MIT-3,6 și MIT-2,5 și sînt în studiu mașinile centrifugale.

*

În afară de problema mecanizării lucrărilor de administrare a îngrășămintelor chimice, o problemă deosebit de importantă este aceea a tratamentului culturilor agricole și hortiviticole cu substanțe chimice, în scopul combaterii dăunătorilor, bolilor criptogamice și a buruienilor.

În acest scop, I.C.M.E.A. a experimentat tipurile de mașini folosite în culturile de cîmp și în culturile hortiviticole aduse din import, ca: mașina purtată S-082, mașina tractată S-511, și S-612 din R.D.G.; mașinile de stropit și prăfuit în vii Lachosette, injectorul Pall-Vermorel din Franța; mașina pentru tratat cu ierbicide Champion din S.U.A.; mașina pentru stropit și prăfuit umed în livezi Rapidtox din Ungaria; mașinile pentru stropit în legumicultură Agrostroj din Cehoslovacia; mașinile pentru stropit în culturi joase purtate pe șasiu autopropulsat Lanz-Buldog din R.F.G. și toate tipurile de mașini destinate pentru acest scop, inclusiv mașina pentru executarea șanțurilor capcană, pentru combaterea dăunătorilor în cultura sfeclei de zahăr.

Pe baza experimentării acestor mașini, s-a putut stabili sistema de mașini pentru tratamentele fito-sanitare din agricultura R.P.R., sistemă care a fost însușită și introdusă și în sistema internațională.

Din anul 1957, I.C.M.E.A., împreună cu uzinele constructoare, a început să aplice sistema de mașini stabilită, introducînd în producție următoarele mașini: mașina pentru stropit și prăfuit cît și pentru aplicarea ierbicidelor în culturile de cîmp, purtată pe tractorul UTOS-26, pompele carosabile și agregatele de stropit și prăfuit acționate manual. Sînt în curs de definitivare a construcției și însușirii fabricației, pe baza modelelor experimentale realizate de I.C.M.E.A. și avizate de Comisia Interdepartamentală pentru protecția plantelor, mașina pentru stropit și mașina pentru prăfuit, ambele cu tracțiune animală, pentru viile plantate la 1,0—1,5 m distanță între rînduri, mașina combinată pentru stropit și prăfuit purtată pe tractor, pentru viile plantate la distanța de 1,5—2 m, mașina combinată pentru stropit și prăfuit în livezi purtată pe tractor și mașina combinată pentru stropit și prăfuit cu tracțiune animală, pentru culturile de cîmp.

Aceste mașini sînt prevăzute cu alimentare mecanică pentru soluții, pulverizează soluțiile în particule mici, cuprinse între 50 și 500 μ pentru toate culturile, în afară de cele folosite în livezi, unde se pot realiza pulverizări cu dimensiunile particulelor pînă la 1 000 μ. Uniformitatea de distribuție a soluțiilor este cuprinsă în limitele admisibile, avînd valori cuprinse între 90 și 97%, iar la prăfuiri între 75 și 80%, la o viteză a vîntului pînă la 1,5 m/s pe terenurile cu panta pînă la 6°. Distanța între duze și plante se poate regla de la 0,30 m la 1,0 m, pentru toate culturile, iar la livezi, merge pînă la 15—20 m. Duzele lucrează în evantai, avînd conul reglabil, ceea ce dă posibilitatea de a regla jetul de soluție pulverizată după dorință, în funcție de cultura tratată.

În prezent se experimentează diferite instalații de produs aerosoli și se realizează la I.C.M.E.A. o instalație pentru determinarea dimensiunilor particulelor soluțiilor pulverizate. În colaborare cu ICAR și ICHV, se studiază eficiența tratamentelor cu diferite substanțe chimice, la diferite dimensiuni ale particulelor pulverizate, în vederea stabilirii indicilor de lucru și a caracteristicilor funcționale și constructive ale mașinilor.

Acestea au fost în linii mari rezultatele obținute cu mijloacele de mecanizare, necesare pentru administrarea îngrășămintelor chimice și pentru tratamentele în protecția plantelor, folosite în agricultură.

DISCUȚII

Se lămurește problema sfărîmatului azotatului de amoniu (se folosesc mașinile existente: moara cu ciocane, la care însă îngrășămîntul trebuie să fie supus unei sfărîmări prealabile pînă la o granulație de 10 mm, și batoza care poate sfărîma și bulgări mari); problema acțiunii corosive asupra organelor active, cum și problema existenței altor proprietăți ale îngrășămintelor care ar influența comportarea mașinilor (este în curs un studiu pentru determinarea caracteristicilor pe care trebuie să le aibă produsele chimice pentru a fi folosite toate mașinile).

CRONICĂ

DIN ACTIVITATEA CENTRULUI INTERNAȚIONAL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE (C.I.E.C.)

La 26 ianuarie a. c. a avut loc, la Paris, reuniunea Comitetului C.I.E.C., la care prof. Franco Angelini, Secretar general al Centrului Internațional de îngrășăminte chimice, a prezentat lucrările efectuate de C.I.E.C. în cursul anului 1958 și programul manifestărilor viitoare.

Adunarea generală a C.I.E.C. va avea loc între 16 și 18 mai 1960, la Lisabona și se va continua în Spania.

Al IV-lea Congres mondial de îngrășăminte chimice va avea loc la Belgrad între 9 și 12 mai 1961 și va fi urmat de un program de excursii între 13 și 15 mai. Temele principale ale Congresului vor fi:

1. Fertilizarea cernoziomurilor și a solurilor karstice.
2. Aplicarea îngrășămintelor în raport cu planta cultivată.
3. Îngrășămintele complexe: definiție, fabricare și utilizare.

METODE DE ANALIZĂ A SUPERFOSFAȚILOR

În urma discutării raportului prezentat de către prof. Ferrari și Malquori, comitetul a hotărît să recomande, cu titlu provizoriu, metoda italiană de solubilizare cu citrat de amoniu neutru a acidului fosforic din superfosfatul amonizat.

PRIMUL CONGRES MONDIAL DE CERCETĂRI AGRONOMICE

Primul Congres mondial de cercetări agronomice, organizat de Confederația internațională a inginerilor și tehnicienilor din agricultură (C.I.T.A.), va avea loc la Roma, între 7 și 9 mai a. c.

La congres vor fi prezentate rapoarte generale cu privire la: organizarea cercetării agronomice, cultura cerealelor, culturi speciale, pedologie, mecanizarea agriculturii, îngrășăminte, protecția culturilor (anticriptogamice, insecticide, maladii carențiale) etc. Se vor prezenta, de asemenea, comunicări originale și vor avea loc reuniuni de informare și excursii de studii.

BREVETE

AMESTEC DE DETERGENȚI DE TIP ALCHIL-ARIL-SULFONICI ȘI ALCOOLI SECUNDARI SULFATAȚI ȘI PROCEDEUL PENTRU OBȚINEREA LOR

Brevet *R.P.R. 40779/1666*. Data înregistrării: *25.01.57*. Data publicării: *13.03.1958*.

Titular: Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei. *Autori*: Ing. Stelian Anastasiu, ing. Eugenia Jelescu, ing. Suzana Holcman, ing. René Aisman.

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea directă a amestecurilor de detergenți de tip alchil-aril-sulfonici și alcooli secundari sulfatați din materii prime ușor accesibile, care conțin componenții necesari.

Exemplu: 100 părți de benzină brută de cracare se agită cu 35 părți acid sulfuric de 96%, timp de 3—4 ore, menținîndu-se o temperatură sub 15°C. Se separă faza acidă (gudronul) care se neutralizează cu soluție de NaOH, după ce s-a eliminat acidul rezidual prin diluare cu apă sau cu ghiață.

Alchilatul brut, rămas după separarea fazei acide, se tratează sub agitare cu 31 părți oleum de 20%, menținîndu-se temperatura sub 10°C în timp ce se adaugă acidul, după care se agită încă trei ore la temperatura de circa 25°C. Prin decantare sau centrifugare, se elimină nesulfonabilul I, iar sulfonatul acid se neutralizează cu soluția de NaOH, după eliminarea acidului rezidual prin diluare cu apă sau ghiață.

Se amestecă circa 9 părți produs rezultat din prelucrarea alchilatului cu circa o parte produs rezultat din prelucrarea fazei acide, amestecul obținut se încălzește în exces de NaOH la 90—100°C controlîndu-se hidroliza dialchil-sulfaților. Se extrage nesulfonabilul II cu benzină de extracție, solventul fiind apa eliminată prin evaporare, într-un evaporator cu film căzător.

PROCEDEU DE FABRICARE DIN P.V.C. A OBIECTELOR CU INTERIORUL GOL

Brevet *R.P.U.*, nr.: *143908*. Data înregistrării: *31 mai 1955*. Data publicării: *15 ianuarie 1958*.

Titular: Statul maghiar. *Autor*: L. Goricsan.

Obiectele din PVC cu interiorul gol se fabrică, de obicei, aplicîndu-se pasta de PVC pe peretele formei preîncălzite, se varsă excesul de pastă și stratul de PVC se gelifică. În cazul formelor simple și regulate, ca de exemplu forma pentru mingii, gelifierea se face aplicîndu-se o presiune internă cu ajutorul unui material generator de gaz. Dar la obiectele mai complicate (păpuși, figuri de animale etc.) nu se pot realiza forme cu asamblarea precisă și prin urmare aceste obiecte se fabrică în tipare deschise, fără presiune. Din această cauză, se formează porozități în masa de PVC. Această defecțiune nu poate fi eliminată decît prin gelifierea la temperatura de 100—120°C, în care caz însă, rezistența mecanică a obiectelor scade cu 100%.

Esența invenției este că realizează presiunea absolut necesară pentru confecționarea obiectelor din PVC, cu rezistență mecanică bună, *în mod indirect*. Cu procedeul propus, formele perfect închise, avînd numai orificiul de alimentare deschis, se așază într-un vas rezistent la presiune, în care după închiderea ermetică se realizează presiune. Presiunea este menținută tot timpul tratamentului termic și nu încetează decît la temperatura la care nu mai există pericolul formării porozităților. Presiunea internă din vas poate fi realizată pe diferite căi. Se utilizează astfel materiale care generează gaz prin descompunere termică. Se poate comprima aer sau alt gaz în vasul închis; de asemenea, se poate umple vasul, parțial sau în întregime, cu apă sau cu alt lichid neagresiv față de PVC.

Fabricația este mai economică dacă se introduc simultan în vasul de presiune mai multe forme și se supun tratamentului termic. În acest timp, poate fi pregătit un al doilea vas. În acest fel, și apa fierbinte de 100°C din vas poate fi reutilizată.

Vasul se încălzește în mod obișnuit direct sau electric.

Procedeul permite obținerea de obiecte din PVC complet omogene, fără porozități și cu rezistență mecanică corespunzătoare.

Exemple de aplicare:

a) Compoziția inițială (păpușă);

540 părți de greutate Igelit PVC „G";
460 părți de greutate dibutilftalat;
36 părți de greutate stearat de plumb.

Materialul amestecat sub vid se toarnă în forma închisă, preîncălzită, prin orificiul de alimentare și după obținerea grosimii necesare, excesul se varsă din formă. Formele se introduc în vas, care se umple cu apă și se închide ermetic. Urmează încălzirea pînă la presiunea de 3,5 at. Se menține la această presiune timp de 10 min, apoi se răcește vasul pînă la presiunea 0. Se scot formele și se deschid. Obiectele obținute sînt perfect tratate termic și nu prezintă porozități sau exfolieri.

b) Compoziția inițială (balon pentru trompetă de motocicletă):

600 părți din greutate Igelit PVC GN;
250 părți din greutate dibutilftalat;
150 părți din greutate dioctilftalat;
30 părți din greutate stearat de plumb.

Masa se toarnă în formă, forma se introduce în vas, în care se toarnă 0,5 l apă. După închidere, se încălzește vasul. Aburul format creează presiunea.

La scăderea temperaturii la 60°C, formele se scot și se deschid.

UNELE ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ÎN PROBLEMELE FABRICĂRII ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE

Îngrăşămintele chimice sînt în momentul de faţă produsele de cel mai mare tonaj din întreaga industrie chimică, datorită eficacităţii lor incontestabile în agricultură. Acest lucru a determinat pe de o parte o organizare deosebită a proceselor de producţie, vehicularea de mii de tone de materii prime şi produse finite zilnic, implicînd o largă dezvoltare a proceselor de mecanizare şi automatizare şi, pe de altă parte, găsirea unor soluţii optime de fabricaţie din punct de vedere tehnico-economic. Şi, spre deosebire de toate celelalte produse chimice, al căror preţ de cost este determinat numai de costul materiilor prime şi de costurile de fabricaţie, producţia de îngrăşăminte chimice mai este condiţionată şi de faptul că dacă ea revine mai scumpă decît valoarea sporului de recoltă obţinut, această producţie nu mai este rentabilă.

Toate aceste condiţii au determinat ca în întreaga lume să se cerceteze continuu şi sistematic procedee noi care să ducă la soluţii cît mai economice pentru producţia de masă. Un exemplu caracteristic în acest sens îl constituie trecerea sintezei amoniacului de pe cărbuni pe gaze naturale în Uniunea Sovietică, în cursul septenalului, datorită importantelor rezerve de gaze naturale recent descoperite. Această schimbare de materie primă pentru un produs care se fabrică în cantităţi de ordinul milioanelor de tone anual duce la importante economii, ţinînd seama de faptul că preţul de cost al tonei de amoniac se reduce astfel de la 980 ruble la 490 tuble. Dar, se pare că în această problemă, economiile ce se vor realiza nu se opresc aici; în prezent se efectuează importante cercetări în U.R.S.S., atît pe linia obţinerii amoniacului prin sinteză fără presiune, cît şi pe linia oxidării directe a azotului sub acţiunea radiaţiilor nucleare, în vederea realizării unor procedee şi mai economice, atît sub aspectul expoatării, cît şi al investiţiilor iniţiale, care în industria azotului, trebuie să recunoaştem, nu sînt deloc minore.

De altfel, industria azotului, care se profilează pe plan mondial din ce în ce mai net ca o ramură a industriei petrochimice, tinde să realizeze produse cît mai ieftine prin combinarea armonioasă a proceselor de cracare a hidrocarburilor, în vederea obţinerii de acetilenă-etilenă, gazele reziduale rămase de la fabricarea acestora revenind ca materii prime practic gratuite pentru sinteza amoniacului.

În ceea ce priveşte fabricarea acidului azotic, în afară de încercările menţionate de a se trece la obţinerea directă a oxizilor de azot din aer pentru a renunţa la oxidarea amoniacului, recent s-au realizat interesante progrese în procesul de absorbţie-oxidare al oxizilor de azot. Pornindu-se de la observaţia că reacţia de oxidare a oxidului de azot la bioxid de azot poate avea loc instantaneu, în cazul cînd oxidul de azot în amestec cu aerul barbotează printr-o soluţie de acid azotic în echilibru cu gaze bogate în bioxid de azot, s-au construit coloane originale de absorbţie şi oxidare a oxizilor de azot, care permit obţinerea directă a unui acid de 70% concentraţie faţă de instalaţiile uzuale care produc acizi de 56—58% şi cu un randament de 98%, faţă de 94—95% cît este randamentul instalaţiilor existente. În acest mod se obţine direct un acid de o concentraţie convenabilă fabricării îngrăşămintelor azotoase, suprimînd din investiţii instalaţiile voluminoase de oxidare, precum şi cele de concentrare.

Eforturi tot atît de susţinute se depun şi în domeniul fabricării îngrăşămintelor fosfatice, unde se încearcă mereu noi procedee pentru obţinerea unor produse cu un conţinut cît mai ridicat în P_2O_5. În acest sens, superfosfatul începe să fie depăşit de superfosfatul dublu sau triplu, în unele ţări capacitatea de producţie existentă a uzinelor de superfosfat vechi şi nemecanizate nefiind folosită decît parţial.

De altfel, economia din ce în ce mai mare de acid sulfuric, al cărui consumator principal a devenit îngrăşămîntul fosfatic, a determinat căutarea de căi noi de obţinere a acestuia fără acid sulfuric, care nicăieri în lume nu este excedentar. În acest scop, fie că este vorba de obţinerea acidului fosforic, înlocuirea acidului sulfuric cu un alt reactiv, într-adevăr excedentar, este binevenită. Şi în acest sens, industria de sinteză organică, mare consumatoare de clor, dispune de importante cantităţi de acid clorhidric rezidual, rezultat de la procesele de clorurare substitutivă, acid care a dus chiar la situaţia reactualizării vechiului procedeu, Deacon, de regenerare a clorului numai pentru valorificarea lui. Iată însă că recent s-a găsit o soluţie pentru valorificarea lui prin utilizarea în locul acidului sulfuric în fabricarea acidului fosforic, deplasînd astfel şi industria fosfaţilor spre complexele petrochimice. Noul procedeu constă în atacul rocilor fosfatice cu o soluţie de 23,5% HCl, cu formare de acid fosforic, care se extrage din mediul de reacţie cu o soluţie de acid clorhidric dizolvat în alcool izoamilic. Extrasul este apoi amestecat cu benzen pentru separarea acidului fosforic de alcoolul izoamilic, care se recuperează prin distilare.

Deşi acest procedeu se află abia la început, considerăm că deschide o nouă cale în obţinerea acidului fosforic care se conturează din ce în ce mai mult net ca produsul intermediar principal în fabricarea îngrăşămintelor concentrate şi complexe, singurele care, fiind mai bogate în elemente nutritive, încep să fie din ce în ce mai solicitate în detrimentul superfosfatului simplu.

În afara îngrăşămintelor chimice, respectiv a elementelor nutritive necesare dezvoltării plantelor, în ultimul timp încep să fie folosite pe scară din ce în ce mai largă şi alte produse chimice, care acţionează ca stimulatori de creştere, acestia din urmă ducînd prin administrare, în doze extrem de mici, la spectaculoase sporuri de recolte. Dintre produsele ce se profilează în momentul de faţă, cel cu perspectivele cele mai mari de aplicare este acidul giberelic care a început să fie fabricat în prezent pe scară industrială de către industria de biosinteză. Întrebuinţat în soluţii de 1 : 1 000 000, el manifestă o mare activitate în sensul că accelerează creşterea plantelor, accelerează maturarea fructelor şi îmbogăţeşte conţinutul în zaharuri la multe plante. La plantele tratate cu acid giberelic tulpina şi frunzele se dezvoltă de 2—3 ori mai mult decît la cele netratate, rădăcinile rămînînd în general neschimbate. La unele plante, administrarea acestui stimulator accelerează înflorirea chiar în condiţii meteorologice neprielnice, în care martorii netrataţi nu înfloresc, iar la altele, acidul giberelic administrat în doze extrem de mici asupra seminţelor le accelerează germinarea. Acest din urmă fapt prezintă o mare importanţă în agricultură, întrucît scurtîndu-se perioada de maturare, riscurile de distrugere provocate de ciuperci şi de insecte în această perioadă critică sînt mult evitate. În culturile de plante industriale, acidul giberilic prezintă, de asemenea, proprietăţi interesante; astfel, aplicat asupra bumbacului, se obţine o alungire a fibrei, şi aplicat asupra sfeclei de zahăr, se obţine un spor de zahăr. Pentru industria hîrtiei şi a celulozei, scurtarea perioadei de regenerare a pădurilor prezintă un interes deosebit şi tot atît de interesant ca şi pentru ţările producătoare de cauciuc natural, stimularea dezvoltării arborilor respectivi.

Ca orice produs de biosinteză, şi industria de antibiotice este un exemplu caracteristic în acest sens, acidul giberelic este însă un produs scump şi pentru care domeniile de utilizare sînt încă în faza de cercetare, dar în paralel cu stabilirea acestora, se vor găsi tulpini producătoare cu activitate mai mare, care vor produce acest stimulator de creştere la preţuri convenabile. Aceasta înseamnă că, în viitor, producţiile agricole vor creşte şi mai mult şi vor necesita în consecinţă un spor suplimentar corespunzător de elemente nutritive. Ca atare, industriei de îngrăşăminte chimice nu i se poate întrevede un plafon de dezvoltare limită apropiat.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

IMPORTANȚA INDUSTRIEI ÎNGRĂȘĂMINTELOR MIXTE ÎN U.R.S.S. Îngrășămintele mixte prezintă o serie de avantaje în comparație cu îngrășămintele simple obișnuite: îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice, o eficacitate mai mare, simplificarea și ușurarea tuturor proceselor de transport, depozitare, pregătire și incorporare a îngrășămintelor etc.

La fabricarea îngrășămintelor mixte (în special pe bază de azotat de amoniu și superfosfat), de o deosebită importanță este folosirea așa-numitelor adaosuri de neutralizare (calcar, dolomit, făină de oase etc.) care permite îmbunătățirea considerabilă a calității amestecurilor.

Amestecurile de îngrășăminte cu adaosuri de neutralizare se pot împrăștia mecanic ușor, sînt destul de uniforme, nu se aglomerează și au un grad de dispersie tot atît de mare ca și îngrășămintele simple (superfosfat) sau chiar mai mare (sulfat de amoniu).

Experiențele au arătat că adaosurile de neutralizare nu modifică conținutul dat de azot, indiferent de dozele de adaosuri sau de termenele de depozitare a amestecurilor de îngrășăminte, și de regulă nu duc la retrogradarea acidului fosforic. O excepție parțială (în privința fosforului) sînt adaosurile cu capacitate mare de reacție ($CaCO_3$, $MgCO_3$). Totuși, reducerea cantității de P_2O_5 asimilabil, observată la depozitarea amestecurilor cu conținut peste 10% de aceste adaosuri, este provocată nu atît de retrogradarea P_2O_5 în amestec, cît de formarea — la metoda obișnuită de analiză — a fosfatului tricalcic sau trimagnetic.

Studierea eficacității amestecurilor de îngrășăminte în experiențele de laborator, vegetative și de cîmp, a arătat în special că adaosurile de neutralizare nu numai că îmbunătățesc proprietățile fizice ale amestecurilor, dar măresc și eficacitatea acestora.

În ultimii ani s-a acordat o atenție deosebită studierii amestecurilor de îngrășăminte simple și complexe concentrate, care se prepară atît în laborator, cît și în condiții uzinale. Ca exemple de îngrășămînt concentrat poate servi amestecul din sulfat de amoniu și superfosfat dublu cu conținut de circa 10% N_2, 20% P_2O_5 asimilabil și 10% K_2O (1 : 2 : 1). Încercarea amestecurilor granulate s-a făcut în experiențe vegetative, precum și în condiții de cîmp.

Experiențele industriale au arătat că amestecurile de îngrășăminte granulate, spre deosebire de amestecurile obișnuite, se folosesc nu numai pentru incorporarea mecanizată cu ajutorul unor mașini special construite, dar și cu ajutorul semănăturii obișnuite de cereale în rînduri împreună cu semințele, analog superfosfatului granulat. În afară de aceasta, s-a constatat că îngrășămintele granulate și complexe au o eficacitate mult mai mare în comparație cu îngrășămintele simple.

Rezultatele experiențelor au arătat că adaosurile de recoltă la folosirea amestecurilor de îngrășăminte sînt considerabil mai mari decît în cazul superfosfaților granulați corespunzători: de 1,5—2 ori mai mult în experiențele cu sfecla de zahăr și de 1,5—3 ori în experiențele cu grîu de toamnă. Evident că prezența în îngrășămintele mixte și complexe a unor cantități chiar foarte mici de azot dintr-o granulă cu fosfor sau cu fosfor și potasiu, favorizează intensificarea dezvoltării plantelor în primele perioade de creștere, fapt care la rîndul său influențează toată dezvoltarea ulterioară și întreaga recoltă.

O eficacitate mai mare a îngrășămintelor mixte în comparație cu superfosfatul granulat sau oricare alt îngrășămînt simplu este caracteristic atît pentru metodele de incorporare locală a acestora în doze mici, cît și pentru toate tipurile de incorporare prin împrăștiere.

Folosirea îngrășămintelor mixte în agricultura din U.R.S.S. este deosebit de rațională din punct de vedere economic. Totuși, în unele sovhozuri și colhozuri, amestecarea îngrășămintelor la locul de folosire se mai face extrem de simplu. Astfel, concasarea și cernerea, amestecarea propriu-zisă făcîndu-se manual, necesită un consum mare de timp și brațe de muncă și se face cu pierderi însemnate.

Ca urmare, produsele amestecate obținute în aceste condiții, mai ales cele care conțin azotat de amoniu, posedă proprietăți fizice nesatisfăcătoare și se caracterizează printr-o compoziție chimică neomogenă, ceea ce împiedică incorporarea lor mecanizată și influențează negativ asupra eficacității lor. În plus, prepararea amestecurilor este și foarte costisitoare.

Se înțelege că aceste cheltuieli ar putea fi evitate dacă industria ar livra îngrășăminte mixte finite și condiționate după proprietățile lor fizico-chimice. În afară de aceasta, s-ar elibera un număr mare de brațe de muncă.

În U.R.S.S., în problema amestecării îngrășămintelor se fac cercetări la o serie de institute de cercetări științifice (NIUIF, Institutul de azot etc.). S-a creat o comisie interdepartamentală specială cu privire la amestecarea îngrășămintelor. La sfîrșitul anului 1935 au fost date în exploatare trei mari uzine și cîteva instalații industriale mici de amestecare a îngrășămintelor.

În ultimii ani, s-au publicat în repetate rînduri date care confirmă necesitatea folosirii pe larg a îngrășămintelor mixte în practica agricolă și avantajele acestor îngrășăminte în comparație cu cele simple. În hotărîrile consfătuirii unionale a pedologilor (1956) se arată că, ținînd seamă de faptul că într-o serie de cazuri este rațională folosirea îngrășămintelor mixte, precum și a celor complexe, este necesar ca Ministerul Agriculturii și Industriei Chimice să treacă la producția pe scară industrială a acestor îngrășăminte. Fabricarea pe scară industrială a îngrășămintelor mixte și complexe se recomandă, de asemenea, și în hotărîrea sesiunii Academiei unionale de știință agricolă „V. I. Lenin" din aprilie 1957 și a consfătuirii agrochimice de la NIUIF, din martie 1958. Îngrășămintele mixte industriale pe bază de fosfați solubili în apă trebuie să se fabrice în special sub formă granulată, pentru a exclude necesitatea efectuării unor lucrări suplimentare de pregătire a acestora pentru incorporare. Aceasta se referă în special la fabricile care livrează întreaga lor producție regiunilor de cultură a bumbacului și sfeclei, unde eficacitatea superfosfatului granulat în solurile cenușii și cernoziomuri se deosebește puțin sau de loc de eficacitatea superfosfatului simplu. Fabricarea amestecurilor negranulate, în special pe bază de materie primă de fosfați insolubili în apă, este mai rațional să se facă la instalații mici de amestecare a îngrășămintelor, cu capacitate de producție de la 3 000 la 10 000 t/an.

Datele cercetărilor științifice și practica folosirii îngrășămintelor arată că este suficient un număr comparativ mic de variante pentru proporția elementelor nutritive din îngrășămintele mixte. Din această cauză, fiecare regiune de cultură a plantelor poate fi alimentată cu 2—3 tipuri de ames-

tecuri. În conformitate cu aceasta, pot fi recomandate aproximativ 10 tipuri principale de îngrășăminte complexe.

În afară de îngrășăminte mixte, se pot folosi și îngrășăminte complexe obținute pe baza dezagregării cu acid azotic a fosfaților naturali. Trebuie să se ia însă în considerație că, spre deosebire de îngrășămintele complexe, îngrășămintele mixte se pot obține, de regulă, cu proporții mai diferite de elemente nutritive.

Trebuie însă subliniat că fabricarea îngrășămintelor mixte și complexe nu trebuie să influențeze negativ asupra producției și folosirii îngrășămintelor simple, necesare în practica agricolă.

05—6—001

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ AMONIZAREA SUPERFOSFAȚILOR ȘI PIERDERILE DE AZOT LA PRODUCȚIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR GRANULATE

La fabricarea îngrășămintelor complexe, pierderile de azot pot interveni la următoarele faze de fabricație: la amonizare, la uscare și uneori chiar la depozitare.

Pierderile la amonizare. La amonizarea superfosfaților, aceștia trebuie să fixeze cît mai mult amoniac liber, fără pierderi excesive și fără o retrogradare prea mare a P_2O_5. Amoniacul liber, neabsorbit de superfosfați, trebuie să fie neutralizat prin adăugare de acid sulfuric sau fosforic, care se introduce fie sub formă gazoasă, fie sub formă de soluție.

Factorii care influențează fixarea amoniacului sînt: proprietățile fizice și chimice ale superfosfaților întrebuințați, viteza de amonizare, durata și temperatura la care se petrec reacțiile amonizării și sistemul de amestecare.

Proprietățile fizice ale superfosfaților sînt mai importante decît cele chimice, atunci cînd este vorba de comportarea lor la amonizare. Cele care au o influență mai mare sînt: dimensiunea particulelor, porozitatea și conținutul de umiditate.

Cercetările au arătat că superfosfații cu granulație, măcinați astfel încît să treacă prin sita — 80, absorb complet amoniacul, cînd se întrebuințează 1,8 kg NH_3 pentru unitatea de P_2O_5 asimilabil la superfosfatul triplu și 2,7 kg la superfosfatul normal. Cu cît granulația particulelor crește, cu atît scade absorbția amoniacului, ajungînd atunci cînd trece prin sita + 4 la 60%, la superfosfatul simplu și la 80% la cel triplu.

În fabricația normală nu este posibil să se macine materialul la finețea de — 80, dar rezultatele cercetărilor arată că este de dorit ca materialul să fie cît mai fin măcinat cu aparatura disponibilă.

Conținutul optim de umiditate în superfosfați este de 6%, cînd se absorb 95% din amoniac, acest procent scăzînd la 90% cînd umiditatea scade la 4% și la 80% cînd umiditatea ajunge la 2%.

Porozitatea superfosfatului are un rol important pentru bunul mers al amonizării. Aici este vorba mai degrabă de structura microcristalină a superfosfaților, decît de spațiile libere între particulele lor. Porozitatea superfosfaților diferă considerabil în funcție de modul de fabricație. Unii superfosfați uscați artificial sînt mai puțin poroși decît cei maturizați în depozit.

Raportul dintre amoniac și conținutul în P_2O_5 asimilabil este un factor extrem de important pentru absorbția amoniacului. Dacă se introduce prea mult amoniac, o bună parte din el nu este absorbit și merge la coș, pe lîngă faptul că intervine o retrogradare a fosforului asimilabil. Proporția de amoniac folosită în industrie este de 1,8 kg NH_3 pentru unitatea de P_2O_5 asimilabil din superfosfatul triplu și 2,7 kg la superfosfatul normal. În acest caz, 95% din amoniac este absorbit, dacă toate celelalte condiții sînt favorabile.

Pentru ca amoniacul să vie în contact intim cu superfosfatul este necesar un timp de trei minute atunci cînd se folosesc cantitățile de NH_3 indicate mai sus. Durata de contact depinde de aparatura folosită, în speță dacă amonizarea se face continuu sau discontinuu.

Temperatura de reacție are o influență relativ mică asupra fixării amoniacului dacă amonizarea se efectuează la temperatura de 50—90°C. Temperaturile cuprinse între 65 și 102°C favorizează absorbția amoniacului de către superfosfatul triplu.

De obicei, temperatura de amonizare nu poate fi strict reglată deoarece este influențată de condițiile climaterice și variază de la o rețetă la alta.

Este foarte important ca amoniacul anhidru, soluția cu azot și acizii să fie introduși cît mai uniform în stratul de material solid din amonizator și ca amestecarea să fie cît mai perfectă; distribuția neuniformă provoacă o amonizare inegală și deci pierderi locale de amoniac. De asemenea, din cauza umezirii inegale și a temperaturii neuniforme se produc aglomerări locale și, ca urmare, și o granulare mai grosolană. Un inconvenient foarte grav al distribuției neuniforme este pierderea de amoniac prin formarea clorurii de amoniu, provocată de supraconcentrațiile locale de acid sulfuric, care atacă clorura de potasiu. Prin acest atac se formează acid clorhidric, care se combină cu amoniacul din clorura de amoniu.

Dacă condițiile de uscare nu sînt bine reglate și controlate pot interveni pierderi de azot în timpul uscării. Factorii care determină pierderile sînt: temperatura la care se face uscarea, durata uscării și cantitatea de amoniac întrebuințată la amonizare.

Temperatura este factorul cel mai important care determină pierderile de azot în faza de uscare. Compușii azotați sînt relativ nestabili la temperaturi moderate. Din cercetări a rezultat că pierderi însemnate de amoniac au intervenit, în anumite cazuri, chiar la temperatura de 65°C. Pierderile de azot se pot ridica pînă la 20% în intervalul de temperatură 120—155°C și cînd aerul folosit la uscare are temperatura cuprinsă între 210 și 315°C. Pierderile cresc treptat cu cît crește durata de menținere a îngrășămîntului în uscător; de aceea, condițiile de uscare trebuie astfel reglate, încît produsul să rămînă în uscător un timp cît mai scurt posibil.

Pierderile de azot la uscare cresc o dată cu proporția de amoniac folosită la amonizare, de aceea fosfatul secundar de amoniu este mai puțin stabil și se descompune mai ușor decît fosfatul primar de amoniu.

În timpul depozitării îngrășămintelor complexe, în principiu, nu trebuie să intervină pierderi de azot.

La tipurile de îngrășăminte complexe cu conținut mare în azot, pot interveni pierderi de azot dacă au loc supraîncălziri locale; în acest caz, produsul se poate descompune spontan, ceea ce poate da loc la un incendiu grav. De asemenea, pot interveni pierderi de amoniac dacă s-a adăugat în îngrășăminte o substanță alcalină, de exemplu var.

05—6—002

DEZVOLTAREA UREAFORMILOR CA ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

În ultimii ani, s-a dat o mare atenție ureaformilor în vederea întrebuințării lor ca îngrășăminte cu azot cu acțiune lentă.

Ureaformii sînt produși de condensare a ureei cu formaldehida.

Pentru cercetare, s-au preparat mostre de laborator prin reacția formaldehidei asupra ureei, raportul molar fiind cuprins între 1 și 3, iar *p*H-ul = 3,5. Cînd raportul molar crește, conținutul în azot al produsului reacției crește ca și procentul de azot solubil.

Examinîndu-se mineralizarea azotului conținut în acești produși prin incorporare în soluri cu un *p*H inițial de 7,3, s-a stabilit că viteza și proporția de descompunere crește o dată cu raportul molar, produsul preparat în raportul U/F = 1 fiind aproape inert în sol. S-a mai stabilit că mineralizarea azotului din ureaformi în sol depinde de proporția de uree liberă conținută în produs. Experiențele au mai arătat că azotul insolubil se poate descompune în sol, sub influența organismelor, după o durată mai îndelungată de timp.

Cum proporția de azot mineralizat din mostre era neașteptat de mare, se poate presupune că nu numai constituenții solubili s-au descompus în sol. S-a mai observat că dacă reacția era continuată în condiții acide, ureaformii precipitați deveneau din ce în ce mai inerți în sol. Ca urmare, s-au executat și reacții în mediu alcalin; sfîrșitul reacției se petrece în mediu acid la valori diferite de *p*H și pe durate diferite. Reacția se termină prin neutralizarea cu carbonat de calciu. S-a observat că solubilitatea produsului obținut scădea cu atît mai mult, cu cît durata reacției în condiții acide era mai mare.

Produsele de condensare obținute prin reacții în două faze, deși nu sînt absolut satisfăcătoare, arată totuși o solubilitate mai mare a azotului conținut și o asimibilitate mai mare în sol; observația este valabilă mai ales pentru produsele cu un raport U/F inițial mai mare ca 1,2.

Chimismul reacției uree-formaldehidă. Reacția dintre uree și formaldehidă dă naștere la monometiloluree; reacția este reversibilă în mediu acid, neutru sau alcalin (*p*H 2—11). Reacția directă este bimoleculară, cea inversă monomoleculară și ambele sînt catalizate de ioni de hidrogen sau hidr xil; în același timp intervin și reacții secundare. Astfel, se formează o cantitate oarecare de dimetiloluree și, în mediu acid apar punți metilenice. Adăugarea unei noi molecule de formaldehidă duce la formarea dimetilolureei.

În literatură este indicată și existența polimerilor tri- și tetra-metiloluree.

În mediu acid, ureea reacționează cu monometilureea, dînd metilendiureea.

Reacția este catalizată de ionii H^+ și se poate detecta la *p*H = 7.

Se pot obține și molecule mai mari. Astfel, monometilolureea reacționează cu metilendiureea, dînd naștere la dimetilentriuree, iar prin condensarea treptată, se pot obține metilenuree de greutate moleculară crescîndă. Sînt motive puternice să se afirme că acești produși de condensare ai ureei cu formaldehida în mediu acid au structură lineară. Structura produșilor de condensare a ureei cu formaldehida în mediu alcalin este încă discutată.

Solubilitatea și asimilabilitatea scăzute ale produselor de condensare în mediu acid pot fi atribuite catalizării reacției de către ionii H.

Solubilitatea sporită a ureaformilor în apă caldă permite probabil să se petreacă mai departe reacții de condensare, înainte ca produsul să precipite, rezultînd astfel catene mai lungi. De asemenea, solubilitatea mai mare a produșilor preparați pe baza unui raport molar mare, corespunde unei catene mai scurte, fapt care se explică prin tendința pe care o au compușii metilolici formați mai întîi, de a reacționa cu molecule de uree pentru a da naștere la catene relativ scurte, decît să reacționeze cu alți compuși metilolici mai lungi, reacție care ar da catene mai lungi. S-au preparat mai mulți din acești compuși în formă relativ pură. Metilendiureea și dimetilentriureea au putut fi preparate fără greutate; toate încercările de a prepara trimetilentetraureea nu au reușit. A mai fost preparat un produs alcătuit în cea mai mare parte din tetrametilenpentauree. Compușii cu două și trei molecule de uree se mineralizează ușor în sol; produsul cu cinci molecule de uree se mineralizează mult mai încet. Pare deci că formarea compușilor cu cinci membri sau mai mulți nu este dorită, dacă este vorba ca acțiunea ureaformilor să fie destul de rapidă.

05—6—003

ÎMBUNĂTĂȚIREA FABRICĂRII ACIDULUI AZOTIC PRIN ÎNTREBUINȚAREA PRESIUNILOR MEDII

Cel mai economic dintre toate procedeele de fabricare a acidului azotic sub presiune s-a dovedit a fi procedeul care folosește o presiune de fabricație de aproximativ 3 at și instalația se poate exploata fără consum de forță, deoarece gazele reziduale calde produc forță cu ajutorul unei turbine de recuperare.

La stabilirea prețului de cost al acidului azotic intră următorii factori:

amoniac	70—75%
forță și amortizare	15—25%
platină, manoperă, întreținere	5— 8%.

Amoniacul fiind factorul cel mai important, economicitatea procedeului este determinată de randamentul de oxidare al amoniacului (amoniacul neoxidat nu se recirculă).

Deoarece acest randament scade pe măsură ce crește presiunea, procesul trebuie să se desfășoare la o presiune cît mai scăzută. Randamentul de oxidare la presiunea de 3 at este 97—98%, dacă presiunea se ridică la aproximativ 7 at, randamentul scade cel puțin cu 1%.

Pe de altă parte, dacă presiunea este mai ridicată, se poate recupera o cantitate mai mare de forță și amortizarea scade, deoarece investițiile sînt mai mici.

La instalația ce funcționează după acest procedeu, randamentul de oxidare variază între 94 și 95%, iar presiunea de regim între 2,6 și 3 at. Temperatura de regim a catalizatorului este de 800—840°C față de 940°C la alte procedee sub presiune ceea ce îmbunătățește randamentul. Cu creșterea temperaturii de reacție se mărește simțitor și consumul de catalizator. Studii efectuate în această privință au arătat că pe măsură ce temperatura crește, rezistența mecanică a rețelei de catalizator scade, ceea ce mărește cantitatea de praf de platină antrenat de gazele de reacție.

Randamentul oxidării amoniacului scade odată cu temperatura. La 850°C, randamentul este de 98,5%, iar la 730°C de 95%. La temperatura de 810°C curba preț de cost — temperatură ajunge la un minim. La această temperatură, pierderea de platină este de 0,80 g Pt/t NH_3, ceea ce reprezintă aproximativ jumătate din pierderile de platină de la procedeele ce folosesc presiuni mai mari. Pierderea de catalizator este deci destul de mică și se poate renunța la instalarea filtrelor pentru reținerea prafului de platină.

Un alt avantaj al procedeului este faptul că timpii morți pentru regenerarea catalizatorului nu se produc decît la 3—4 luni, pe cînd la instalațiile cu presiune mult mai mare trebuie oprite aproape în fiecare săptămînă.

Piesa cea mai importantă a instalației este reactorul. În carcasa reactorului se mai găsesc recuperatorul de căldură și un supraîncălzitor de abur pe lîngă rețeaua de platină. Această construcție cere investiții mai mici, iar recuperarea căldurii este mai bună, 5—5,5 kg abur pentru 1 kg amoniac oxidat. Prin faptul că temperatura de regim este mică, nu este nevoie de preîncălzitoare de aer și deoarece cele două schimbătoare de căldură, care urmează după reactor, funcționează la temperaturi relativ scăzute (240 și 110°C), problemele de coroziune sînt mult ușurate.

La acest procedeu de fabricare a acidului azotic turnurile de absorbție cu talere sînt înlocuite cu 20 cilindri orizontali de absorbție, cu diametrul de 1 800 mm și lungimea de 12 500 mm, din oțel inoxidabil.

Ele funcționează și ca schimbători de căldură. Bioxidul de azot intră într-un canal longitudinal așezat sub nivelul lichidului și trece cu mare viteză prin găurile prevăzute la partea superioară a canalului. Oxidul de azot format din reacție se reoxidează cu aer în spațiul de vapori, deasupra lichidului și trece în absorberul următor. Sistemul de absorbție este astfel construit încît reacția se petrece în spațiul liber deasupra lichidului. Absorbția se face în acid diluat. Căldura de absorbție este eliminată printr-o răcire dublă. Pereții interiori ai absorberului sînt stropiți cu acid, iar cei exteriori sînt răciți cu apă.

La instalațiile cu o capacitate pînă la 160 t/zi HNO_3 100% se poate renunța la serpentinele de răcire interioare.

Vaporii de apă din gazele de reacție se condensează într-un condensator cu „tub și manta", așezat înaintea absorberului. Condensatorul slab acid trece la partea superioară a sistemului de absorbție, unde începe să se concentreze.

05—6—004

TEHNICA FABRICĂRII ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE ÎN STRĂINĂTATE

În străinătate s-au dezvoltat patru procedee mai importante de fabricare a îngrășămintelor complexe, bazate toate pe dezagregarea fosfaților naturali cu acid azotic și neutralizarea cu amoniac a produsului obținut prin acest atac. Aceste procedee se deosebesc între ele prin natura anionului cu care se leagă calciul din fosfatul brut, excedentar față de cantitatea de calciu corespunzătoare fosfatului dicalcic precipitat în timpul neutralizării.

Aceste patru procedee sînt:

1. Procedeul sulfonitric, la care se formează și sulfat de calciu prin aport de acid sulfuric. Formula produsului de bază obținut este 14 : 14 : 0.

2. Procedeul nitrosulfopotasic, la care se formează sulfat de calciu prin adăugare de sulfat de potasiu. Ca produs de bază se obține un îngrășămînt 11 : 13 : 13.

3. Procedeul nitrofosforic, la care se formează fosfat dicalcic şi eventual fosfat de amoniu, prin adăugare de acid fosforic. Se pot obţine îngrăşăminte cu compoziţia 20 : 20 : 0 sau 16 : 24 : 0.

4. Procedeul nitrocarbonic, în care excesul de calciu este transformat în carbonat de calciu prin tratare cu CO_2. Un exemplu de formulă de îngrăşământ complex, ce se poate obţine este 16 : 14 : 0.

Toate cele patru procedee pot fi exploatate în aceleaşi aparaturi standard.

Procedeul nitrocarbonic este cel mai avantajos din punct de vedere al preţului de cost.

Mersul procesului este următorul:

Roca este dezagregată cu acid azotic şi soluţia obţinută se amonizează; azotatul de calciu se converteşte printr-una din cele patru metode arătate mai sus.

Pulpa obţinută, care circulă prin gravitate se poate amesteca cu o sare de potasiu şi amestecul rezultat se granulează. Granulele umede se usucă cu aer cald într-un tambur rotativ, după care se cern; granulele de mărime convenabilă sînt trimise la ambalare, cele mărunte se reciclează, iar bulgării mai mari se sfărîmă la dimensiunea dorită.

05—6—005

METODĂ RAPIDĂ PENTRU DETERMINAREA P_2O_5, SOLUBIL ÎN APĂ, DIN SUPERFOSFAT

În articol se descrie o metodă volumetrică pentru determinarea P_2O_5 solubil în apă. Ea este simplă, nu necesită aparatură specială sau reactivi scumpi şi permite dozarea P_2O_5 solubil în apă în cinci minute, cu o eroare maximă de $\pm 1\%$.

Principiul metodei. În soluţia conţinînd P_2O_5 liber şi fosfatul monocalcic, se adaugă hidroxid de sodiu standard, pînă la un *p*H = 4,9 pentru a trece acidul fosforic liber în stare primară (fosfat monosodic). Apoi se adaugă mai departe hidroxid de sodiu pînă ce sarea primară se transformă în sare secundară. Din această nouă cantitate de hidroxid de sodiu se poate calcula conţinutul în P_2O_5.

Pentru a împiedica precipitarea fosfatului dicalcic se adaugă oxalat de potasiu care precipită oxalatul de calciu şi pune în soluţie o cantitate echivalentă de fosfat monopotasic. Pentru determinarea celor două puncte finale se foloseşte un indicator mixt cu două puncte de viraj; unul la *p*H = 4,9 prezentînd un nor bătînd în cenuşiu şi celălalt la *p*H = 9,3 avînd o culoare purpurie-roşie.

Deşi *p*H-ul 4,9 la care indicatorul mixt virează este ceva mai mare decît cel teoretic, el constituie totuşi un punct de pornire foarte convenabil pentru faza a doua de titrare. Deoarece al doilea punct de viraj nu este atît de clar, se foloseşte un martor, conţinînd o cantitate cunoscută de P_2O_5.

Determinarea. Se introduc într-un balon cotat de 500 ml, 10 g superfosfat şi 350 ml apă distilată şi se agită timp de 1/2 oră la un aparat de agitat. Se umple apoi flaconul pînă la semn şi fără a lăsa să se depună, se filtrează printr-un filtru cutat, uscat. Primii 20 ml filtraţi se aruncă. Cîte 50 ml din soluţia de analizat şi din soluţia martor se introduc separat în pahare conice de 300 ml şi se adaugă 150 ml apă distilată şi 1 ml indicator. Ambele soluţii se tritrează cu NaOH 0,1 *n* pînă la apariţia culorii cenuşii, fără nuanţă roşie. La soluţia titrată se adaugă 5 ml soluţie de oxalat de potasiu.

La proba martor se adaugă cantitatea de NaOH calculată, corespunzătoare P_2O_5-lui conţinut. Apare o culoare purpurie. Soluţia de analizat se titrează pînă ce apare aceeaşi culoare purpurie ca la martor. Din numărul de ml NaOH întrebuinţaţi se determină apoi conţinutul în P_2O_5 solubil în apă.

05—6—006

EFICACITATEA SUPERFOSFAŢILOR AMONIZAŢI

În prezentul articol se arată rezultatele experienţelor reţelei geografice cu privire la studierea superfosfatului amonizat precum şi datele experienţelor industriale efectuate la laboratorul de fosfor cu formele de fosfaţi.

Rezultatele obţinute arată că în toate solurile, superfosfatul amonizat nu se deosebeşte ca eficacitate de superfosfatul granulat, sau acţionează mai bine decît el, ceea ce confirmă proprietăţile fizice bune ale superfosfatului amonizat şi ale gradului său de împrăştiere. Cercetările au arătat că azotul din superfosfatul amonizat este echivalent ca eficacitate altor tipuri de îngrăşămînt cu azot. Experienţele efectuate pe sol cenuşiu cu superfosfatul amonizat din fosforite de Kara-Tau, confirmă avantajul său în comparaţie cu superfosfatul granulat simplu şi acţiunea aproape identică în comparaţie cu alte forme solubile în apă.

05—6—007

ORGANIZAREA FOLOSIRII ÎNGRĂŞĂMINTELOR LICHIDE CU AZOT

După cum se ştie, îngrăşămintele cu azot se obţin din azotul atmosferic, prin legarea sa cu hidrogenul. Amoniacul rezultat se transformă prin intermediul unei serii întregi de procese, din care, deosebit de complicat şi scump este procesul de oxidare a amoniacului în acid azotic, în săruri obişnuite cristalizate sau granulate — azotat de amoniu, azotat de calciu etc.

Fabricarea îngrăşămintelor cu azot necesită investiţii capitale mari. De exemplu, construcţia unei uzine de azot cu producţia anuală de 350—400 mii tone azotat de amoniu revine la aproximativ o jumătate miliard ruble. În afară de aceasta, costul îngrăşămintelor cu azot este de 2—3 ori mai mare în comparaţie cu îngrăşămintele cu fosfor. Dacă în locul îngrăşămintelor cu azot obişnuite cristalizate („solide") se va folosi ca îngrăşămînt produsul intermediar iniţial de fabricaţie — amoniacul, atunci cade necesitatea construcţiei unei serii de secţii şi cheltuielile pentru construcţia uzinei cu o capacitate medie de 80 000 t azot legat se reduc cu 150—170 milioane ruble. Prin urmare, la investiţii capitale egale, se poate mări în acest caz mai bine de 1,5 ori producţia de azot pentru îngrăşăminte, construind trei uzine în loc de două. Azotul din amoniac este cu 30—40% mai ieftin decît în cel mai ieftin din îngrăşămintele cu azot obişnuite — azotatul de amoniu.

Problema cu privire la înlocuirea totală a îngrăşămintelor cu azot obişnuite cu amoniac a fost soluţionată pozitiv încă în studiile clasice ale academicianului D. N. Prianişnikov. Esenţa problemei folosirii îngrăşămintelor cu azot lichide nu este altceva decît utilizarea amoniacului anume pentru incorporarea directă în sol.

Din îngrăşămintele cu azot lichide fac parte şi aşa-numiţi amoniacaţi — soluţii de azotat de amoniu, azotat de calciu, uree în amoniac cu un adaos mic de apă. Azotul conţinut în soluţiile amintite se află numai parţial — aproximativ 1% — în formă de amoniac liber, iar cealaltă parte o formează azotul din îngrăşămintele obişnuite. În afară de aceasta, amoniacaţii corodează metalele neferoase obişnuite şi la folosirea lor trebuie să se adopte rezervoare şi aparataj din oţel cromnichel scump, aliaje de aluminiu etc. Din această cauză, folosirea amoniacaţilor în agricultură ca îngrăşămînt direct este mult mai puţin convenabilă, în comparaţie cu utilizarea amoniacului.

În S.U.A., amoniacul a început să se folosească direct ca îngrăşămînt în cantităţi mari, din 1947—1948. În ultima perioadă, industria de îngrăşăminte cu azot din S.U.A. producea anual peste 900 mii tone azot în formă de amoniac şi amoniacaţi. Aproximativ jumătate din această cantitate se folosea aproape exclusiv în formă de amoniac ca îngrăşămînt direct. Amoniacaţii, în cantitate mai mare de 400 mii tone s-au folosit de industria de îngrăşăminte complexe pentru amonizarea sau numai a superfosfatului sau a superfosfatului împreună cu îngrăşămîntul de potasiu, cu obţinerea îngrăşămintelor complexe pulverulente obişnuite.

Folosisea amoniacului anhidru lichefiat este legată de anumite greutăţi tehnico-organizatorice care complică şi scumpesc foarte mult folosirea amoniacului anhidru. În legătură cu aceasta, în anul 1956, Institutul Unional de Cercetări Ştiinţifice pentru îngrăşăminte şi agropedologie, în colaborare cu mecanizatorii din regiunea Mihnev au studiat în colhozurile regiunii posibilitatea folosirii în locul amoniacului anhidru, a soluţiei sale apoase 25%, aşa-numita apă amoniacală.

Experienţa regiunii Mihnev a arătat că tehnica folosirii apei amoniacale este considerabil mai simplă în comparaţie cu folosirea amoniacului.

Datorită avantajelor evidente ale apei amoniacale, în planul pe 1958 s-a prevăzut folosirea sa pe suprafaţa de 244,5 mii ha, ceea ce reprezintă 96% din întreaga suprafaţă de incorporare a îngrăşămintelor cu azot lichide. În felul acesta, este absolut evident că apa amoniacală va fi forma predominantă de îngrăşămînt cu azot lichid cel puţin în viitorul apropiat.

Tendinţe analoge se observă şi în S.U.A. Mai înainte, acolo se folosea aproape exclusiv amoniacul anhidru, iar în ultima vreme a început să se utilizeze multă apă amoniacală, iar ca ritm de creştere a gradului de folosire, aceasta începe să depăşească amoniacul.

Un avantaj deosbit de important al apei amoniacale constă în faptul că operaţiile de încărcare şi descărcare a acesteia se desfăşoară extrem de simplu şi rapid cu ajutorul pompelor, ceea ce a redus extrem de mult lucrările manuale.

Cronometrarea lucrărilor efectuate în anul 1957, cu privire la folosirea îngrăşămintelor cu azot lichide şi obişnuite pentru bumbac, a arătat o diferenţă considerabilă în cheltuielile pentru incorporare (cu 52 — 60%) în favoarea apei amoniacale.

Conform calculelor preliminare efectuate, economia de manoperă, legată cu folosirea apei amoniacale produsă de o uzină cu capacitate de producţie de 80 mii tone azot, a reprezentat 900 mii om-zile într-un sezon. Cu trecerea producţiei azotului pe o bază nouă de materie primă — gazele naturale — se reduce mult preţul de cost al producţiei de amoniac şi creşte şi mai mult rentabilitatea folosirii sale (sau a apei amoniacale) ca îngrăşămînt direct.

Pentru creşterea continuă a rentabilităţii este necesar să se reducă numărul de incorporări al acestora, limitîndu-se la incorporarea dinainte de însămînţare, poate încă una pentru îngrăşare suplimentară (sfecla de zahăr) şi doar în caz extrem cu două îngrăşări suplimentare (în loc de 3—4 pentru bumbac).

Preţul de cost al procesului de incorporare este de obicei suficient de mare, apropiindu-se de preţul de cost al îngrăşămîntului propriu-zis. Din această cauză, incorporarea multiplă scumpeşte foarte mult îngrăşămîntul, dînd în acelaşi timp un efect agrotehnic suplimentar necorespunzător de mic.

La soluţionarea problemei incorporării îngrăşămintelor cu azot lichide trebuie însă să se ţină seama atît de laturile pozitive, cît şi de cele negative ale acestei măsuri. Îngrăşămintele cu azot lichide, fără să prezinte avantaje agronomice deosebite faţă de îngrăşămintele obişnuite, au fost propuse pentru incorporare datorită în primul rînd faptului că fabricarea lor este legată de beneficii considerabile pentru industrie, provenite din economia foarte mare de investiţii capitale la construcţia uzinelor de azot. Totuşi trebuie să se ţină seama că folosirea îngrăşămintelor cu azot lichide este legată de investiţii capitale suplimentare mari, în agricultură. Depozitarea lor necesită un parc enorm de cisterne. Depozitarea îngrăşămintelor obişnuite este fără îndoială mult mai simplă şi revine considerabil mai ieftin.

Analiza tehnico-economică a acestei probleme, în general, arată că rentabilitatea îngrăşămintelor cu azot lichide este condiţionată de raportul dintre preţul de cost al îngrăşămintelor obişnuite şi amoniac, pe de o parte, şi preţul de cost al cisternelor, maşinilor pentru incorporare, pe de altă parte. Folosirea îngrăşămintelor cu azot lichide în anumite condiţii poate fi mult mai rentabilă în comparaţie cu folosirea îngrăşămintelor obişnuite, iar în alte condiţii chiar foarte neconvenabilă.

În condiţiile actuale din U.R.S.S., conform datelor preliminare, economia de investiţii capitale la sistemul de folosire a îngrăşămintelor cu azot lichide poate fi relativ mică sau chiar să lipsească. Pentru o uzină cu capacitate de producţie de 80 mii t azot, economia de investiţii capitale la incorporarea îngrăşămintelor cu azot în comparaţie cu producţia şi folosirea îngrăşămintelor obişnuite reprezintă, conform calculelor preliminare, 3—10%.

Totuşi, chiar dacă în concluzie finală nu se vor realiza economii de investiţii capitale, îngrăşămintele cu azot lichide vor fi mai convenabile, deoarece investiţiile capitale din agricultură pentru acestea sînt mai mici decît în industrie.

Deoarece articolul principal al investiţiilor capitale din agricultură este construcţia depozitelor, este important că ele pot fi considerabil reduse dacă îngrăşămintele se vor incorpora nu numai primăvara, înainte de însămînţare, sau în perioada de vegetaţie — pentru îngrăşarea suplimentară — dar în mare parte (30—40%) din consumul anual toamna. În acest caz, capacitatea totală a depozitelor se va putea reduce pînă la 50% faţă de volumul de consum anual.

Pentru reducerea preţului de cost al apei amoniacale pe care o fabrică uzinele de azot, acestea se vor amplasa direct în zona de folosire a îngrăşămintelor, iar uzinele nu trebuie să aibă o capacitate de producţie prea mare. Este necesar ca uzina să descarce producţia la fiecare depozit regulat şi în loturi mici, de exemplu două, şi numai cu excepţie trei, cisterne cu capacitate de cîte 50 m^3. Transportul apei amoniacale se realizează cu ajutorul unui parc constant de cisterne de cale ferată, aferat uzinei respective.

Incorporarea apei amoniacale în sol, în special în perioada de îngrăşări suplimentare trebuie să se facă cu ajutorul maşinilor articulate cu o rază mică de rotire, greutate redusă şi alte avantaje. Cum la tractor se pot remorca numai butoaie mici cu capacitate totală de 500—600 l, sînt necesare umpleri dese care pot fi asigurate dacă în apropierea maşinilor care lucrează există un rezervor de amoniac.

05—6—008

NOU PROCEDEU DE FABRICARE A ACIDULUI AZOTIC

De curînd a intrat în funcţiune o fabrică de acid azotic care foloseşte un procedeu nou de fabricare. Metoda este caracterizată prin reoxidarea rapidă a bioxidului de azot şi printr-o absorbţie foarte metodică.

Se ştie că prin arderea catalitică a amoniacului se obţine monooxidul de azot, care trebuie să fie apoi transformat în bioxid , NO_2; acesta, prin absorbţie în apă dă acid azotic diluat.

Trecerea monooxidului în bioxid, deşi este o reacţie puternic accelerată prin presiune, era relativ lentă şi niciodată totală.

La procedeul nou, transformarea monooxidului în bioxid se face în mediu lichid, monooxidul de azot şi oxigenul fiind dizolvaţi în acid azotic. Cinetica reacţiei este cu totul diferită de aceea care conduce reacţia clasică în fază gazoasă omogenă şi se obţine o transformare rapidă şi totală a monooxidului în bioxid.

În timpul absorbţiei în apă a bioxidului, aproximativ o treime din acesta trece din nou în monooxid. Deci, pentru ca aproape întreaga cantitate de oxid de azot să fie absorbită, trebuie ca ace ta să treacă printr-o serie de cicluri care cuprind pe de o parte reacţia peroxidului cu apa şi reoxidarea bioxidului format pe de altă parte.

La noul procedeu, cele două reacţii fiind realizate printr-un proces analog celui de contact gaz/lichid, pot fi efectuate într-o mare măsură în paralel, ceea ce conduce la o fază continuă de „oxidare-absorbţie".

În timpul desfăşurării acestei faze, absorbţia bioxidului de azot şi reoxidarea monooxidului nu mai sînt separate, periodice şi mai mult sau mai puţin parţiale, ci tind să devină simultane, continue şi totale.

Dispozitivul de absorbţie a gazelor în lichide este format dintr-o serie de discuri de tip nou, alcătuite din elemente dispuse în elice, ceea ce permite realizarea fără greutate a procesului de oxidare — absorbţie (oxido-absorbţie) asigurînd în paralel atît absorbţia bioxidului, cît şi reoxidarea monooxidului.

Una din consecinţele principale ale procedeului este că bioxidul posedă, în orice punct al aparaturii, o tensiune parţială maximă, iar pe de altă parte, efectul dăunător al monooxidului este redus la minimum. De aici rezultă două avantaje esenţiale: titrul acidului obţinut este mai ridicat şi randamentul absorbţiei mai mare; deci şi randamentul total în raport cu azotul este mai mare.

Prin noul procedeu se obţine un titru de 69—70% acid azotic anhidru, faţă de 60—62% realizat pînă în prezent. Acest acid se pretează foarte bine la fabricarea unor sorturi de îngrăşămite complexe sau la obţinerea la un preţ redus al acidului azotic concentrat de 98—99%.

Randamentul absorbției atinge procentul de 99% medie lunară, pe cînd randamentul obișnuit este de 98—98,2%.

Arderea catalitică a amoniacului se face cu un randament de 98,5% ; randamentul total la azot este de 97,8% medie anuală.

Cataliza se petrece la presiunea atmosferică în sobe în care sînt montate și recuperatoarele de căldură. La ieșirea din sobă, gazele sînt răcite și apoi comprimate sub o presiune de 3 kg/cm², răcite din nou și apoi admise în turnurile de oxidare-absorbție.

Pierderea de sarcină a întregului sistem este foarte redusă (0,500 kg la fabricarea acidului de 70 % și 0,300 kg la fabricarea celui de 56%), ceea ce permite un consum de energie foarte redus.

05—6—009

FOLOSIREA SILICAGELULUI CA INSECTICID Pe baza încercărilor practice efectuate, s-a putut dovedi că silicagelul, cum și multe alte substanțe fin divizate, ca de exemplu alți oxizi, carbonați etc., are acțiune insecticidă. Proprietatea insecticidă a acestor substanțe se explică prin faptul că ele degresează suprafața corpului insectelor, care este acoperită cu ceruri sau cu grăsimi și în lipsa acestui strat exterior protector, insectele pierd cantități foarte mari de apă. Astfel, deshidratarea organismului cauzează moartea insectelor.

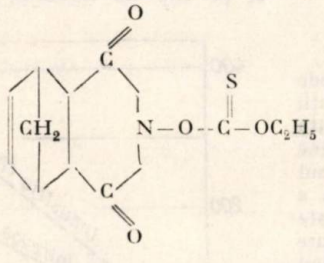
05—6—010

INSECTICID MICROBIAN A fost pus la punct un nou insecticid microbian, care constă din sporii microorganismului *Bacillus thüringiensis*. Acest produs este eficace contra insectelor care mănîncă frunzele plantelor. Noul produs este denumit „Thuricide" și este obținut prin fermentarea culturilor *B. thüringiensis*, prin centrifugarea plămezii și uscare în vid la 35°C. Sporii uscați sînt apoi amestecați cu un vehicul inert și ajustați la un conținut de 100 milioane pînă la 10 miliarde spori/g, după necesitate.

Prin ingerarea unui număr de 40 000—80 000 spori, insecta se îmbolnăvește și moare în cîteva ore. Thuricidul nu este toxic pentru om, pentru animale, pești sau plante și insectele nu dovedesc nici o rezistență față de acest produs.

05—6—011

FUNGICIDE Amidele ciclice ale acizilor organici bibazici, substituite la azot, au proprietăți fungicide. Foarte eficace sînt combinațiile acidului ftalic, care conțin sulf în molecula lor, ca de exemplu :



05—6—012

FUNGICIDE Esterii alifatici inferiori ai acidului benzotriazol carbamic și tiocarbamic au proprietăți fungicide. Un ester de acest tip se poate obține în felul următor : 105 părți ester metilic al acidului clor-formic se adaugă încet, la temperatura camerei, sub agitare continuă, la 150 părți 2-amino-benzotiazol și 101 părți trietilamină în 700 părți dioxan. După 1/21 ore se adaugă 1 500 părți H_2O. Se formează un precipitat care se filtrează și se recristalizează din acid acetic glacial. Se obține cu un randament de 59%, 2-benzotiazolcarbamat de metil. O suspensie de 0,04% din acest compus este eficace.

05—6—013

INSECTICIDE Prin clorurarea 6-clor-biciclo-[1, 2, 2]-hept-2-en-ului se obține, în prezența luminii, un produs care este comparabil, din punct de vedere al eficacității, cu D.D.T. Compusul biciclic se obține prin reacția Diels-Alder din clorură de vinil și ciclopentadienă. Clorurarea are loc timp de 20 ore și, după eliminarea clorului în exces și neutralizare, se obține insecticidul sub formă de lichid portocaliu-galben vîscos, care se purifică prin distilare fracționată în vid și care conține 66,8—67% clor.

05—6—014

IMPORTANȚA FOLOSIRII PIRETRULUI CA INSECTICID În ultimele decenii au fost obținute o serie de insecticide sintetice foarte valoroase. Experiența a arătat însă că aceste produse nu sînt chiar atît de nevătămătoare pentru om și animale, cum s-a crezut la început, pe baza încercărilor de laborator. Unele dintre insecticidele sintetice sînt foarte stabile din punct de vedere chimic și astfel rămîn în sol un timp foarte îndelungat după aplicarea lor. De exemplu, s-a putut dovedi că 50% din cantitatea D.D.T. aplicată se găsește neschimbată în sol, după un interval de șapte ani. Acest fapt foarte important din punctul de vedere al eficacității înseamnă însă că D.D.T.-ul este transmis prin plantele folosite ca hrană în corpul animalelor domestice, unde se depozitează în țesutul adipos. Prin consumarea cărnii de către om și mai ales prin consumarea grîului (ca făină) și a altor produse vegetale, D.D.T.-ul se acumulează și în corpul omenesc.

Încercările recente executate asupra 113 persoane au arătat că țesutul adipos al omului conține pînă la 0,0068% D.D.T.

Aceste cantități pot avea un efect vătămător asupra sănătății. Situația se complică prin faptul că în prezent se întrebuințează circa 1 300 diverse preparate, care servesc la protecția plantelor, dintre care 318 insecticide și 118 diverse produse contra dăunătorilor și nu se știe exact dacă aceste produse sînt absolut nevătămătoare în timp.

Este, de asemenea, de menționat că multe insecte au devenit rezistente față de insecticidele folosite în prezent. Din acest motiv, se recomandă folosirea pe de o parte a compușilor sinergetici, ca de exemplu a silicagelului, pe de altă parte a piretrului, care este absolut nevătămător pentru om și animale domestice.

Pe lîngă piretrul natural, al cărui consum crește mereu, s-au sintetizat compuși analogi, ca de exemplu aletrina și cinerina, care au un efect asemănător cu piretrul.

05—6—015

ÎNGRĂȘĂMINTE DIN FOSFAT DE ALUMINIU Fosfatul de aluminiu se amestecă cu două molecule de oxid de calciu și cu o moleculă de Na_2O, calculat după fiecare moleculă de P_2O_5 prezentă în fosfat. Se mai adaugă fosfați bruți cu un conținut redus în SiO_2, în vederea măririi conținutului în P_2O_5 și pentru micșorarea necesarului de alcalii.

De exemplu, se introduce în stare umedă în cuptor un amestec pulverizat constînd din 69,4% fosfat de aluminiu (cu un conținut de 29,5% P_2O_5), 16,7% CaO și 13,9% sodă granulată și se încălzește la 1 100—1 200°C. Se formează o masă ușor pulverizabilă care conține 26,5% P_2O_5, din care 95% este asimilabil.

05—6—016

ŞTIRI DIN U. R. S .S.

Cu prilejul decernării drapelului de producţie la Combinatul de Îngrăşăminte azotoase din Stalinogorsk, tov. N. Hruşciov a menţionat că producţia de îngrăşăminte minerale a Uniunii Sovietice va atinge, în anul 1965, 35 milioane t, faţă de 12,4 milioane t cît s-a realizat în anul 1958.

Pentru realizarea acestei creşteri de producţie, în afara măsurilor luate pentru accelerarea ritmului de construcţie al noilor uzine, se vor lua măsuri importante pentru înlocuirea în uzinele existente a utilajelor învechite cu altele, ale căror indici sînt la nivelul tehnicii mondiale.

Vorbind în continuare despre importanţa industriei chimice în Uniunea Sovietică, tov. N. Hruşciov a subliniat faptul că sateliţii artificiali ai pămîntului şi racheta cosmică nu ar fi putut fi realizate dacă nu ar fi avut la dispoziţie polimerii şi combustibilii sintetici corespunzători. Folosirea maselor plastice în construcţia rachetelor a permis uşurarea uzinărilor. Masele plastice vor cunoaşte în cursul septenalului o extindere şi mai mare a utilizării lor decît în trecut. Astfel, în construcţia de maşini, folosirea materialelor sintetice va creşte de cinci ori pînă în anul 1965, iar în construcţii se vor confecţiona din sau cu ajutorul maselor plastice plăci de faţade, plăci fibrolemnoase, linoleum, articole tehnico-sanitare, mobile etc., care, toate împreună, vor permite la sfîrşitul septenalului o reducere a materialelor lemnoase cu circa 12 milioane m^3, a cărămizilor cu circa două miliarde bucăţi şi a bronzului şi alamei cu 36 000 t. Vorbitorul a subliniat apoi că aceste economii sînt cifre minime care pot fi încă mărite.

În ceea ce priveşte importanţa fibrelor chimice, tov. N. Hruşciov a subliniat faptul că în anul 1965, cu ajutorul fibrelor artificiale şi sintetice, vor fi produse 450 milioane m ţesături din totalul de 500 milioane m. La ţesăturile de mătase, aportul fibrelor chimice va asigura 1 437 000 000 m, adică 97% din întreaga producţie, iar în industria tricotajelor, fibrele chimice vor asigura 588 milioane bucăţi, ceea ce reprezintă peste jumătate din producţie. Un rol important îl va deţine producţia de materiale sintetice şi în producţia de încălţăminte.

Pe ansamblul Uniunii Sovietice, producţia de ţesături pe cap de locuitor va creşte în cursul septenalului cu 15 m, din care 10 m vor fi asigurate de fibrele chimice. Dacă această creştere a producţiei asigurată de fibrele chimice ar fi trebuit asigurată de materii prime naturale, ar fi necesare anual 350 000 t bumbac şi peste 80 de milioane de oi.

Eficienţa economică a dezvoltării materialelor sintetice rezultă şi din alt exemplu caracteristic : în anul 1958, în U.R.S.S. s-au obţinut din ţiţei 26 milioane decalitri de alcool etilic. Dacă pentru obţinerea acestei cantităţi de alcool s-ar fi folosit cereale, s-ar fi consumat peste 50 milioane puduri, din care se pot obţine aproximativ 10 milioane puduri carne de porc.

*

În cursul septenalului, activitatea de cercetare ştiinţifică în domeniul chimiei va cunoaşte o mare dezvoltare, industria chimică ocupînd un loc important în cadrul industriei grele din U.R.S.S. În acest scop, în numeroase oraşe ale Uniunii Sovietice iau fiinţă noi centre de cercetare. Astfel, la Iaroslaw s-a înfiinţat un nou institut de cercetări pentru cauciuc sintetic. La Ufa, capitala Başchiriei, va lua fiinţă un nou institut de cercetări petrochimice, iar la Erevan se înfiinţează o filială a Institutului de ceretări în problema cauciucului sintetic din Leningrad. Alte filiale ale institutelor de cercetări chimice din Moscova şi Leningrad iau fiinţă la Novosibir.k şi Kemerovo.

*

Producţia de metale neferoase a cunoscut un ritm de creştere mai accelerat în cursul anului trecut, atingînd pentru metalele rare un spor de 11%, pentru primele trei trimestre, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1957. La Stalingrad a intrat în funcţiune o uzină modernă de aluminiu, iar în Uzbechistan sînt în curs de construcţie două importante instalaţii pentru extracţia şi prelucrarea minereurilor, care vor asigura o producţie apreciabilă de cupru, zinc, plumb şi molibden. Regiunea de răsărit a Kazahstanului va deveni în curînd un important centru de producţie a metalelor neferoase, datorită bogatelor zăcăminte de bauxită, cu minereuri de mangan şi de azbest.

*

La Irkuţc şi la Krasnoiarsk se prevede construirea unor importante instalaţii pentru fabricarea aluminiului, datorită importantelor zăcăminte de materii prime descoperite în regiunea Tuva. Noul mineral descoperit în această regiune a fost denumit Tovinit şi conţine peste 90% nefelină. Rezervele de Tovinit care ies la suprafaţa solului şi care se întind pe o suprafaţă de 35 km^2 sînt apreciate la cîteva sute de mii tone.

*

Institutul central al industriei textile din Moscova a elaborat o nouă metodă pentru prepararea fibrei sintetice „ftorlon", ameliorîndu-i simţitor proprietăţile. Astfel, noua fibră are posibilitatea de a se alungi pînă la 350—400% la temperatura ordinară; rezistenţa la rupere atinge 115 kg/mm^2. Ea îşi păstrează proprietăţile fizice pînă la 120°C, menţinînd o rezistenţă bună şi la lumină şi la agenţii chimici.

O altă fibră sintetică realizată de institut este fibra „Saniv" — un copolimer de acrilonitril şi clorură de viniliden. Noua fibră se caracterizează printr-o rezistenţă bună la acizi şi o elasticitate remarcabilă.

*
* *

Ştiri din R.D. Germană

În Conferinţa de chimie a C. C. al P.S.U.G şi a Comisiei de Stat a planificării ce s-a ţinut la sfîrşitul anului trecut, s-au analizat şi dezbătut perspectivele de dezvoltare ale industriei chimice din R.D.G. În cuvîntarea ţinută de Walter Ulbricht cu acest prilej, s-a subliniat rolul pe care-l deţine industria chimică în dezvoltarea economică a R.D.G. precum şi ponderea pe care această ramură o ocupă în ansamblul industriei, ea participînd la producţia industrială globală cu aproximativ 14,5%. În ceea ce priveşte volumul producţiei absolute, Republica Democrată Germană deţine locul al şaptea din lume, după S.U.A., Uniunea Sovietică, Anglia, Germania occidentală, Japonia şi Franţa. Ca volum de producţie chimică pe cap de locuitor, R.D.G. ocupă locul al doilea din lume după S.U.A.

Un rol important în creşterea planificată a producţiei chimice în anii ce urmează îl va avea livrarea de materii prime chimice sovietice, printre care, cele 5 milioane t de ţiţei anual vor constitui un ajutor preţios, deschizînd noi perspective în diferite ramuri ale economiei, în special prin construirea unei industrii petrochimice moderne. În uzina de prelucrare a ţiţeiului ce se construieşte în prezent, se asigură o productivitate de 600 000—700 000 mărci pe cap de lucrător, productivitate

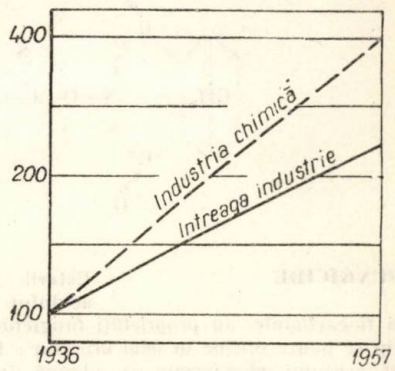


Fig. 1. Creşterea producţiei globale în R.D.G.

care printr-o mărire a capacităţii uzinei, poate fi ridicată la un milion de mărci. Această uzină va produce, în afară de combustibili, materiile prime organice necesare pentru dezvoltarea producţiei

de mase plastice și fibre sintetice pentru care, dacă nu s-ar primi din import țițeiul și s-ar recurge la materii prime indigene, ar fi necesare 45 milioane tone de brichete, produse din 90 milioane tone de cărbune brun brut, a cărui exploatare și prelucrare ar necesita un volum de investiții de 12 miliarde mărci.

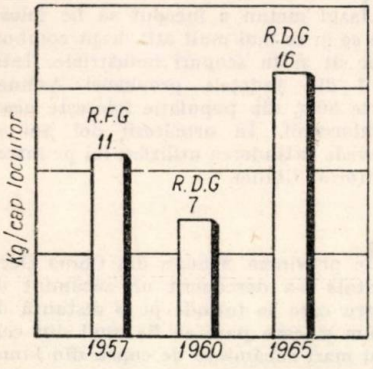


Fig. 2. Creșterea producției de mase plastice pe cap de locuitor în R.D.G.

Avantajul pe care-l oferă dezvoltarea rapidă a producției de mase plastice în R.D.G. rezultă din următoarea comparație: raportul cheltuielilor de investiții pentru producerea a 1 000 m³ de mase plastice, oțel brut și aluminiu este de 1 : 3 : 5, ceea ce înseamnă că pentru același volum de oțel brut ar fi necesare investiții de trei ori mai mari, iar pentru același volum de aluminiu, de cinci ori mai mari. Raportul cheltuielilor de energie pentru 1 000 m³ este de 1 : 5 : 8, aceste calcule avînd la bază marele consum de energie pentru producția de acetilenă din carbid.

Datorită greutății specifice mici, cele 250 000 t de mase plastice care se vor produce în R.D.G. în cursul anului 1965, vor putea înlocui circa 2 milioane tone de metale și vor putea fi folosite în condiții mult mai economice, nu numai la fabricarea produselor de larg consum, ci și în ambalaje, construcția de mașini, conducte și instalații, în toate ramurile industriei și agriculturii. De asemenea, masele plastice vor fi larg folosite în construcția de locuințe, în construcția utilajelor chimice, în producția de mobile, în construcția navală și în industria de automobile și avioane.

În domeniul fibrelor sintetice, a căror producție va fi asigurată tot prin dezvoltarea petrochimiei, în afara fibrelor de perlon, care și-au găsit o largă utilizare atît în fabricarea articolelor de îmbrăcăminte, cît și în industrie, noile fibre în genul lînii, cunoscute sub denumirea de Wolcrylon și Prelana, cărora li se alătură fibra Lanon, vor satisface cerințele populației printr-un variat sortiment de îmbrăcăminte modernă și rezistentă.

Programul de dezvoltare al industriei chimice din R.D.G. cuprinde două perioade: prima perioadă se referă la anii 1959 și 1960, iar cea de a doua la cel de al treilea plan cincinal. În prima perioadă, industria chimică are sarcina să dezvolte în primul rînd chimia materiilor prime de bază, asigurînd astfel condițiile necesare pentru dezvoltarea continuă a producției de mase plastice și fibre sintetice. Pe baza realizării acestor sarcini, la începutul celui de al treilea plan cincinal, R.D.G. va dispune de o producție de:

10 000 t mase plastice P. V. C.;
1 900 t praf de presare
600 t fibre prelana.

Prin creșterea producției, industria chimică va asigura în anul 1961 o producție globală sporită cu 3 miliarde de mărci, față de anul 1958, ceea ce reprezintă o creștere de 33%.

Producția de fibre sintetice trebuie să crească în perioada 1960—1965 de 4,6 ori. Pentru realizarea acestui indice de creștere, în cel de al treilea plan cincinal se construiește la Premnitz o nouă uzină de fibre sintetice, care în anul 1965 să dispună de o capacitate de producție de 4 000 t/an perlon și 10 000 t/an fibre lanon. Acesta va fi cel mai mare combinat de fibre sintetice din Europa. Costul acestei instalații este apreciat la 195 milioane mărci. În cadrul aceluiași combinat se vor fabrica și fibre artificiale, precum și fibre poliamidice.

În afară de Premnitz, se vor mai produce fibre sintetice și în următoarele unități:

— La Bitterfeld, la uzinele VEB — Agfa, Wollcrylon o fibră poliacrilică și o fibră pe bază de policlorură de vinil.

— La Uzinele Wilhelm Pieck-Weimar, Trelon — o fibră poliamidică, Lauron — o fibră pe bază de poliesteri, precum și Thiolan și Thiozell — fibre sintetice pe bază de proteine.

În ceea ce privește producția de fibre artificiale pe bază de celuloză, aceasta este asigurată de următoarele uzine: VEB „Clara Zetkin" din Eisterberg, VEB „Otto Buchwitz" din Glauchau, VEB „Ziegfried Rädel" din Pirna precum și Uzina de celofibră din Plauen.

În anul 1957, producția de fibre sintetice din R.D.G. a atins 6 396 t, iar cea de fibre artificiale 133 000 t.

Această dezvoltare implică, de asemenea, dezvoltarea proporțională a industriei chimice de bază. În paralel se va dezvolta și producția de polimeri pe bază de acetilenă din carbid, Uzinele Chimice BUNA devenind din acest motiv cea mai mare uzină producătoare de carbid din lume.

Pentru sprijinirea agriculturii va spori substanțial producția de îngrășăminte chimice și, în special, producția de îngrășăminte azotoase alcaline și neutre, precum și cea de îngrășăminte mixte și complexe. De asemenea, va spori și producția de ierbicide și de insectofungicide.

Producția de pelicule și hîrtie fotografică va fi, de asemenea mult sporită în acest scop urmînd să se asigure necesarul de gelatină fotografică prin construcția unei noi fabrici de gelatină. Producția de anvelope auto va crește cu 75%, iar producția de lacuri și vopsele pe bază de rășini sintetice va crește de aproape patru ori.

În ceea ce privește industria de medicamente, pe lîngă o considerabilă mărire a producției, va avea loc și o modificare a sortimentelor, atît în ceea ce privește medicamentele preventive, cît și cele curative. Va spori, de asemenea, producția de medicamente de uz veterinar, urmînd a se folosi antibiotice în hrana animalelor, ca stimulatori de creștere.

În cursul celui de al treilea plan cincinal, va spori producția de aluminiu și se va relua producția de magneziu. De asemenea, se va începe fabricarea zirconiului necesar centralelor atomoelectrice.

Pentru dezvoltarea complexă a tuturor ramurilor industriei chimice, se va înființa o întreprindere constructoare de utilaje chimice, care va confecționa și monta instalații complete.

Întreprinderile cele mai principale din R.D.G. sînt menționate în tabela de mai jos:

Întreprinderea	Nr. salariați	Profil
Uzinele Leuna „Walter Ulbricht"	30 000	Carburanți, îngrășămite azotoase, materii prime pentru mase plastice.
Uzinele Chimice BUNA Schkopau	18 000	Carbid, cauciuc sintetic, sodă caustică, P.V.C., polistiren precum și alte mase plastice.
Fabrica de filme WOLFEN	15 000	Filme și hîrtie fotografică, fibre artificiale, Wolcrylon, Vilan, Perlon.
Fabrica de coloranți WOLFEN	8 000	Acid sulfuric din ghips, îngrășăminte azotoase, coloranți organici, insecticide.
Combinatul electrochimic BITTERFELD	14 000	Clor, hidroxid de sodiu, aluminiu, P.V.C.
Combinatul „Otto Grotewohl" Böhlen	13 000	Benzină și alți carburanți sintetici pornind de la cărbune.
Uzinele de azot Piesteritz	5 500	Carbid, îngrășăminte azotoase, rășini metacrilice. Siliconi.
Uzina Nunchritz Jenapharm	2 200	Antibiotice, vitamine, hormoni, medicamente de sinteză.
Fabrica de anvelope Fürstenwald	2 500	Anvelope și cauciuc auto.
Fabrica de mătase artificială „Friederich Engels" Premnitz	6 300	Celofibră, perlon.

Datorită creşterii continue a consumului de acid sulfuric, în R.D.G. se fac eforturi susţinute pentru punerea în producţie a noilor unităţi. Noile fabrici din Oranienburg, lîngă Berlin şi din Premnitz, intră în producţie în cursul acestui an. Eforturi deosebit de mari se depun şi pentru punerea în funcţiune la timp a fabricii de acid sulfuric din ghips, din Coswig-Anhalt. Pentru spo-

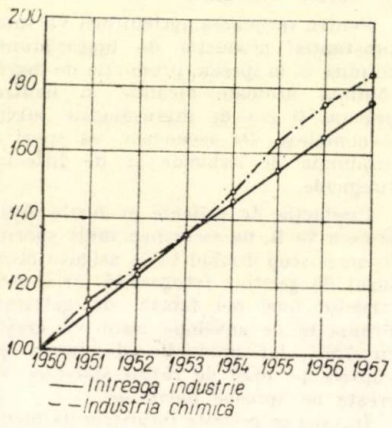


Fig. 3. Creşterea productivităţii muncii în R.D.G.

rirea continuă a producţiei de acid sulfuric se preconizează construirea unei alte fabrici de acid sulfuric din ghips, a cărei investiţii vor atinge 130 milioane de mărci, astfel că în anul 1963, R.D.G. va dispune de trei fabrici producătoare de acid sulfuric din ghips. Aceste trei fabrici vor produce în anul 1965, 57% din întreaga producţie de acid sulfuric din R.D.G.

*

Exportul principalelor produse chimice în anii 1956 şi 1957 a evoluat după cum urmează, exprimat în tone:

	1957	1956
Sulf	19 892	17 347
Sulfură de carbon	2 815	2 095
Acid sulfuric	1 783	2 963
Sulfat de sodiu	202 637	197 134
Carbonat de sodiu	109 609	84 053
Hidroxid de sodiu	11 621	12 593
Carbonat de potasiu	10 077	9 614
Hidroxid de potasiu	7 855	7 610
Sulfat de magneziu	21 920	19 584
Îngrăşăminte azotoase	82 564	89 621
Carbid	2 070	11 556
Acid acetic	7 312	6 251
Solvenţi	38 256	45 000
Foto şi cinefilme alb-negru, mii m²	6 385	5 997
Foto şi cinefilme colorate, mii m²	2 836	2 775
Hîrtie fotografică, mii m²	2 622	2 546
Policlorură de vinil, pulbere	15 324	12 619
Polistirol	627	511
Cauciuc sintetic	42 973	39 723
Penicilinămiliarde unităţi	939	875
Benzină auto	128 198	152 313
Motorină	298 722	206 423

La Taubenbach, în regiunea Suhl, prima fabrică de sticlă poroasă din R.D.G. a intrat în funcţiune. Noul material avînd o densitate mai mică decît a plutei, poate fi tăiată cu fierăstrăul, bătut în cuie şi găurit. Datorită acestor calităţi, la care se mai adaugă şi rezistenţa lui mare la presiune şi capacitatea ridicată de izolare termică, acest material va putea fi folosit pentru pereţi izolatori în construcţiile navale, în tehnica frigului, precum şi în construcţiile industriale. Fabrica de la Taubenbach va produce — începînd din 1963 — anual circa 1 250 t de asemenea material.

* * *

Ştiri din R. P. Chineză

La sfîrşitul anului trecut s-a pus în funcţiune la Pekin o instalaţie de cauciuc sintetic cu o capacitate de producţie de 10 t/an şi care foloseşte ca materie primă alcoolul etilic obţinut prin fermentaţia cartofilor. Dată fiind simplicitatea utilajului unei asemenea instalaţii, acest tip de instalaţie va putea fi extins larg în comunele populare.

*

Institutul de petrol din Fushun a întocmit proiectele pentru construirea unei instalaţii pentru obţinerea de benzine sintetice, cu o capacitate de prelucrare anuală de 10 000 t gudroane de cărbuni.

Prin prelucrarea a 100 t dintr-o astfel de materie primă, pe baza cercetărilor efectuate de către Academia de Ştiinţe a R. P. Chineze, rezultă circa 7 t acizi, 34,9 t petrol şi uleiuri pentru tractoare, precum şi 11,2 t motorină.

*

Institutul de tehnologie chimică din China de Răsărit a elaborat un nou procedeu pentru obţinerea directă a oţelului din minereuri de fier, cu ajutorul gazului natural. Acest procedeu, pentru care s-a pus în funcţiune o instalaţie pilot, prezintă ca avantaj principal eliminarea furnalelor.

*

La sfîrşitul celui de-al doilea plan cincinal (1962) industria chimică din R. P. Chineză va ajunge la următoarele capacităţi de producţie anuală:

Îngrăşăminte chimice	15— 20 milioane t;
Produse chimice împotriva dăunătorilor	135 000 t;
Fibre chimice	100 000 t;
Mase plastice	200 000 t;
Acid sulfuric	4 500 000 t;
Carbonat de sodiu	800 000 t;
Hidroxid de sodiu	170 000 t;
Antibiotice	1 200 t.

*

În ultimul trimestru al anului trecut a fost pus în funcţiune un reactor atomic experimental de 10 000 kW, care foloseşte ca moderator apa grea. Cu ajutorul acestui reactor s-au obţinut peste 33 de feluri de izotopi radioactivi care au început să fie folosiţi în cercetări în diferite domenii.

*

Gazul metan a început să fie folosit din ce în ce mai mult atît drept combustibil cît şi în scopuri industriale. Într-unul din judeţele provinciei Anhuei, peste 80% din populaţie foloseşte acest combustibil. În următorii doi ani se prevede extinderea utilizării lui pe întreg teritoriul Chinei.

*

În provincia Sehuan din China Occidentală s-a descoperit un zăcămînt de cupru care se întinde pe o distanţă de 2 km şi care pare să fie unul din cele mai mari zăcăminte de cupru din lume.

*

Recent a fost pusă în funcţiune la Syau o uzină pentru fabricarea de aparate de măsură şi control pentru industria chimică, industria petroliferă pentru producţia de îngrăşăminte, pentru industria fibrelor sintetice şi pentru industria metalurgică. În această uzină se produc numeroase tipuri de aparate pentru măsurarea şi reglarea temperaturii, a presiunii, a debitelor, etc.

* * *

Ştiri din R. P. Polonă

În anii 1961—1968, în apropierea oraşului Plock, vor fi construite o rafinărie de petrol şi un combinat petrochimic. Această regiune se află în partea centrală a R. P. Polone, fiind una din regiunile puţin industrializate pînă în prezent. Investiţiile necesare pentru construirea rafinăriei de petrol şi a combinatului petrochimic sînt evaluate la 9 miliarde zloţi.

Noul combinat va avea o capacitate de prelucrare de cîteva milioane tone ţiţei pe an. Materia primă necesară producţiei va fi transportată din U.R.S.S. printr-o conductă magistrală. Uniunea Sovietică va pune, totodată, la dispoziţia Poloniei şi documentarea de bază necesară pentru construirea acestui important obiectiv industrial, livrînd şi o parte din utilaj. La construirea acestui gigant industrial vor participa aproximativ 8—10 000 oameni.

Anul acesta se va construi prima conductă de gaze naturale ce va lega Lubaczow cu Tarnow, în vederea alimentării pe viitor a combinatului de azot din această ultimă localitate. Pe măsura extinderii reţelelor de conducte, gazele naturale vor fi din ce în ce mai larg folosite în alimentarea oraşelor.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalațiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricație, capacitățile de producție minime economice, costul instalațiilor, precum și principalele utilizări ale produselor obținute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalație și ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

79. FOSFORUL P_4

a) prin reducerea fosfatului tricalcic cu cărbune, în cuptor, electric, în prezența silicei. Înainte de a fi introduși în cuptorul electric, fosfații naturali sînt introduși într-un cuptor de sinterizare unde sînt transformați în mici granule care favorizează degajarea vaporilor de fosfor și împiedică antrenarea de către aceștia a pulberilor minerale fine. După sinterizare, materialul este sitat și pulberile fine reintroduse la sinterizare. Fosfații astfel preparați se amestecă cu cocs și nisip, în proporție determinată de reacție și de compoziția acesteia, și se introduc în cuptorul electric unde, la 1 320°C, materialele se topesc, intră în reacție și eliberează fosforul sub formă de vapori. Întrucît fosfații naturali conțin de obicei fluoruri ca impurități, se formează în cuptorul electric o zgură conținînd fluorură și fluosilicat de calciu, care se îndepărtează periodic. Cuptorul electric este ermetic închis pentru a feri intrarea aerului, în scopul evitării oxidării fosforului rezultat. Gazele rezultate din cuptor — fosfor și oxid de carbon sînt trecute în răcitoare, unde fosforul se condensează, iar oxidul de carbon se elimină, valorificîndu-l sub formă de combustibil. Fosforul lichid condensat se vehiculează sub apă, turnîndu-l în forme în care se solidifică.

Randamentul în fosfor față de fosfatul trisodic folosit este de 92—95%.

Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de fosfor galben, sînt următoarele:

Fosfați de calciu [70% $Ca_3(Po_4)_3$]	6 810 kg;
Nisip (SiO_2)	2 000 kg;
Cocs	1 200 kg;
Consum de electrod	23 kg.

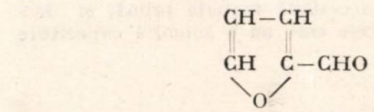
Întrucît nu întreaga cantitate de fosfor obținută se folosește pe loc, pentru a micșora toxicitatea și inflamabilitatea, o primă parte din fosforul galben obținut se transformă în fosfor roșu, prin încălzire la 240°C, într-o atmosferă inertă.

b) prin reducerea fosfatului tricalcic cu cărbune, în prezența silicei, în furnal. În acest scop, fosfații naturali măcinați în prealabil, sînt amestecați cu cocs și cu un liant și apoi brichetați. După uscarea brichetelor, acestea se introduc împreună cu nisip și cocs în furnal, unde pe la partea inferioară se suflă aer preîncălzit, întocmai ca la un furnal pentru fontă.

Excesul de cocs care se oxidează ridică temperatura masei de reacție la 1 350—1 400°C, temperatură la care are loc reacția de reducere a fosfatilor cu formare de fosfor elementar, oxid de carbon și silicat de calciu. Acesta din urmă se elimină din furnal în fiecare oră, iar pe la partea superioară se degajă vapori de fosfor, oxid de carbon și azot. Aceste gaze sînt răcite pentru condensarea fosforului care se colectează sub apă, oxidul de carbon și azotul rămase fiind folosite pentru preîncălzirea aerului necesar în furnal.

Utilizări: Aproximativ 75% din întreaga cantitate de fosfor produsă este folosită mai departe și în același loc la fabricarea acidului fosforic și a fosfaților respectivi, așa încît alegerea unuia dintre cele două procedee descrise trebuie practic făcută pentru acid fosforic mai degrabă decît pentru fosfor (v. acidul fosforic). Cu toate acestea, fosforul cunoaște și alți consumatori, dintre care unii practic constanți (circa 3% din producție) și alții în continuă creștere — compușii organofosforici — care încep să ocupe un loc din ce în ce mai important în lista produselor pentru combaterea dăunătorilor în agricultură. Pentru această grupă de produse și, în general, pentru întreaga industrie de sinteză organică, care a început să solicite din ce în ce mai mult fosfor, se preferă un produs pur, și acesta îl asigură cuptorul electric, cu atît mai mult cu cît instalațiile sînt mai mici decît în cazul furnalului. De altfel, amîndouă procedeele folosesc instalații ce merg după caz, la fosfor sau la pentaoxid de fosfor, respectiv la acid fosforic, diferența dintre cele două variante fiind în ultimă analiză admisia sau evitarea contactului cu aerul a vaporilor de fosfor rezultați.

80. FURFUROLUL



Se obține prin hidroliza deșeurilor vegetale bogate în pentozani cu ajutorul acidului sulfuric la cald sub presiune. Ca materii prime se folosesc după caz: pleavă de ovăz din care se obține pînă la 20%, furfurol raportat la substanța uscată, pleavă de orez din care se obține 12% furfurol, coceni de porumb — 19%, coji de semințe de floarea soarelui — 17%, tulpini de porumb — 12%, sau într-un cuvînt orice deșeu vegetal care se află la dispoziție în cantități suficiente în apropierea locului de valorificare.

Materia primă vegetală se încarcă în reactoare sferice, împreună cu acid sulfuric diluat (5—10%) raportul lichid solid fiind aproximativ 1 : 4. Cu ajutorul aburului direct masa este ținută la presiunea de circa 4 at timp de 2 ore.

În afară de furfurolul rezultat ca produs principal mai rezultă cantități mici de metanol, acetaldehidă, acid acetic și alți compuși. Din reactor, produsele formate sînt antrenate de vaporii de apă într-o coloană de distilare din care furfurolul este separat ca azeotrop cu apă într-un decantor după condensare. Fracțiunile inferioare, mai volatile, rezultate în timpul hidrolizei se separă în stratul superior apos, de unde se izolează printr-o nouă distilare metanolul și acetaldehida.

Stratul de furfurol format pe fundul decantorului este trecut printr-o coloană de deshidratare, după care este supus unei filtrări, obținîndu-se un produs tehnic cu o concetrație de 99%. Pentru a obține un produs de mare puritate, furfurolul tehnic este redistilat și decolorat, adăugîndu-se și un inhibitor de oxidare pentru a micșora tendința de închidere a culorii în timpul depozitării. *Randamentul* de obținere este de 70% față de cantitatea de pentoză folosită.

Consumurile specifice pentru o tonă de furfurol, dacă se pornește de la pleava de ovăz sînt următoarele:

Pleava de ovăz	6 800 kg
Acid sulfuric (100%)	103 kg
Abur	18,2 t

Utilizări: Peste 50% din întreaga producție de furfurol este folosită ca solvent selectiv în industria petroliferă, și în special la separarea butadienei din gazele de cracare; aproximativ 25% din producție este folosită la fabricarea maselor plastice, produsele

de condensare fenol-furfurol fiind larg utilizate în locul fenoplastelor obișnuite, iar restul ca intermediar în industria chimică și în alte industrii.

Deși în prima etapă a industrializării furfurolului care coincide cu perioada dinaintea celui de al doilea război mondial, principala și aproape unică utilizare a furfurolului era aceea de solvent selectiv, ai cărui consumatori, între timp nu s-au micșorat, au apărut noi consumatori, care tind ca pe viitor să modifice complet balanța utlizărilor acestui produs.

Pe de o parte consumul crescînd de rășini sintetice pe baza de furfurol, pe de altă parte trecerea la tetrahidrofuran și conversia acestuia la nitril adipic pentru sinteza nylonului, și în sfîrșit noi derivați ai furfurolului care încep să fie produși pe scară din ce în ce mai mare în industrie ca : alcoolul furfurilic, hidrofuramida și alții, au făcut ca furfurolul să devină pentru industria de sinteză organică un produs tot atît de important ca și acetona, benzenul sau alcoolul etilic.

În ceea ce privește capacitatea minimă economică de producție și materie primă optimă ce ar fi de ales, trebuie să arătăm că în cazul furfurolului, deși aparent este gratuită, materia primă condiționează totul. Voluminoase și greu de transportat, materiile prime folosite la fabricarea furfurolului trebuie valorificate local de multe ori preferîndu-se chiar o materie primă mai săracă în pentoze, dar mai ușor accesibilă decît o alta a cărei vehiculare devine costisitoare. Capacitățile uzuale variază, în funcție de condițiile arătate, de la 1 000 la 15 000 t/an cele mai economice fiind acelea care au mai ușor accesibilă materia primă, și deci mai ieftină, și nu cele care au o anumită capacitate minimă limitată.

81. GLICERINA

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

a) Prin valorificarea apelor rezultate la fabricarea săpunului sau a acizilor grași din grăsimi naturale solide sau lichide prin hidroliză sau saponificare. În cazul hidrolizei grăsimilor fie cu apă la presiunea obișnuită cu ajutorul catalizatorilor, fie la presiuni și temperaturi înalte, cu sau fără catalizatori, fie în proces continuu, se formează acizi grași iar în apele folosite, rămîne glicerina. În cazul saponificării grăsimilor cu ajutorul unui hidroxid alcalin, glicerina rămîne în apele din care se separă săpunul prin salifiere. Din aceste leșii, glicerina se extrage după o prealabilă purificare a lor. Ele sînt tratate mai întîi cu o soluție de clorură ferică în cantitate corespunzătoare pentru a forma precipitate insolubile cu urmele de săpun rămase. În medie sînt necesare circa 2,8 kg clorură ferică pe tona de leșie. Pentru a limpezi în continuare soluția de glicerină, a cărui conținut variază între 3 și 8% se adaugă aproximativ 0,5 kg sulfat de aluminiu pe tona de leșie. Pentru precipitarea în continuare a săpunului se adaugă acid clorhidric, soluția ușor acidulată trecînd la filtrare. După filtrare, soluția se alcalinizează din nou cu hidroxid de sodiu și apoi se supune unei concentrări într-un evaporator cu dublu efect care este prevăzut cu dispozitive pentru reținerea sării. Soluția supusă evaporării conține între 4 și 10% glicerină și între 10 și 18% clorură de sodiu. Sarea este eliminată periodic din evaporator, centrifugată și refolosită în procesul de salifiere. Evaporarea se oprește cînd soluția a ajuns la o concentrație în glicerină de circa 80%. Această glicerină brută conține de obicei în afară de apă, 4—11% clorură de sodiu, circa 0,1% săpun și mici cantități de impurități organice.

Pentru a obține o glicerină tehnică, glicerina brută este rafinată prin distilare cu abur sub vacuum, după ce în prealabil a fost puternic alcalinizată pentru a bloca impuritățile de acizi grași pe care îi mai conținea. Vaporii rezultați din distilare sînt condensați într-o serie de răcitoare cu aer, din care se colectează o glicerină de 85% și apoi în răcitoare cu apă, unde se colectează apa cu 1—2% glicerină, această apă fiind introdusă în evaporatorul de glicerină pentru a se concentra.

Pentru a obține o glicerină de 99% aptă pentru nitrări, glicerina tehnică de 85% este concentrată în continuare, și apoi decolorată cu ajutorul cărbunului activ. În scopuri farmaceutice și cosmetice glicerina concentrată este supusă la două redistilări și decolorări. *Randamentul* de recuperare al glicerinei din leșiile rămase la separarea săpunului este de 90%.

Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de glicerină și a 2,2 t clorură de sodiu pornind de la o soluție reziduală de leșie cu 5% glicerină sînt următoarele :

Leșie	22 tone
Hidroxid	92 kg
Clorură ferică	50 kg
Sulfat de aluminiu	10 kg
Cărbune activ	2—5 kg
Abur	2,6 tone
Energie electrică	10 kW/h.

b) Prin fermentația zaharurilor la alcool etilic se obțin întotdeauna mici cantități de glicerină care se pierd de obicei în reziduurile de distilare. Prin schimbarea condițiilor de fermentație însă, respectiv prin adaugarea de sulfit acid de sodiu în masa de fermentație și prin menținerea fermentației la un *p*H alcalin, se obține glicerina într-o concentrație de pînă la 30%, alcoolul etilic obținîndu-se în paralel ca produs secundar. Compoziția mediului de fermentație este următoarea :

Apă	1 000 l
Sulfit acid de sodiu	50 kg
Zaharuri fermentescibile	100 kg
Fosfat de amoniu	2 kg
Sulfat de magneziu	2 kg
Drojdie de fermentație	10 kg

Prin insuflarea continuă de aer în masa de fermentație și prin menținerea unui *pH* alcalin adăugînd în continuu mici cantități de alcalii, se obține o soluție de glicerină brută, a cărei purificare este deosebit de anevoioasă, datorită multiplelor impurități organice ce apar ca subproduse ale fermentației și care sînt foarte greu de îndepărtat. Încercări de purificare a glicerinei obținute pe cale fermentativă prin distilare sub vacuum înaintat, prin dializă sau prin extracție nu au dat rezultatele așteptate așa încît din punct de vedere economic obținerea pe cale fermentativă a glicerinei nu apare rentabilă nici în cazul în care nu s-ar dispune ca bază de materii prime decît de produse agricole vegetale fermentescibile.

c) Din alcoolul alilic prin trecerea acestuia cu ajutorul clorului în soluție apoasă în monoclorhidrinaglicerinei și hidroliza produsului rezultat cu ajutorul alcaliilor, cu formare de glicerină.

Alcoolul alilic în soluție apoasă, diluat la o concentrație de 5%, este recirculat continuu printr-un turn cu umplutură, în contracurent cu un curent de clor care formează acid hipocloros ; acesta din urmă adiționîndu-se la alcoolul alilic formează clorhidrina. Pentru menținerea temperaturii de reacție la circa 15°C la ieșirea din turn, înainte de reintroducere, soluția este trecută printr-un răcitor pentru a ceda căldura primită din exotermicitatea reacției.

Produsele de reacție cuprinzînd în special monoclorhidrina glicerinei sînt introduse într-un vas de hidroliză în care se introduce simultan o soluție conținînd aproximativ 10% hidroxid de sodiu și 1% carbonat de sodiu în mod continuu sub o agitare eficientă. La 150°C și cu un timp de contact de 30 minute, procesul de hidroliză decurge complet cu formare de glicerină brută, și clorură de sodiu care cristalizează la răcirea soluției și este eliminată prin filtrare. Soluția de glicerină brută este supusă mai întîi unei distilări pentru eliminarea apei și a produșilor organici mai volatili, obținîndu-se o glicerină de 90% cu un conținut de 2% alcool alilic și alte impurități. Acest produs este supus unei extracții cu xilen care elimină clorurile organice și apoi distilat sub vacuum pentru atingerea unei concentrații de 99%. *Randamentul* în glicerină de o astfel de concentrație față de cantitatea de alcool folosit este de 90%.

(*continuare în nr. 6*)

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

MW Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

MATERII PRIME ŞI SEMIFABRICATE PENTRU MASE PLASTICE

FOLII DE DANACRYL (STICLĂ PLASTICĂ)
pentru mase plastice şi construcţii

FOLII ONDULATE DIN FIBRE DE STICLĂ
pentru construcţii

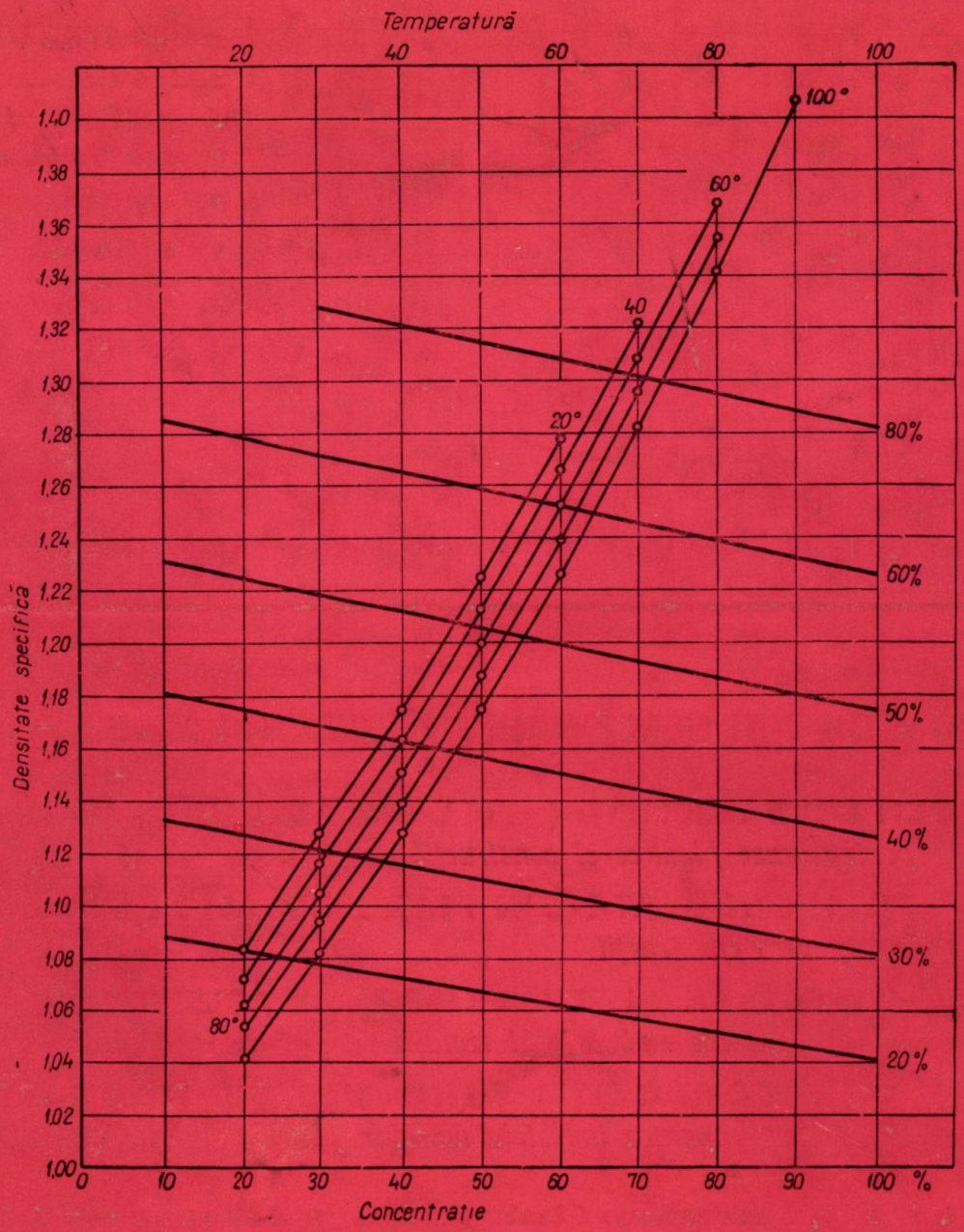
PELICULE ŞI ŢEVI NETEDE DIN POLIETILENĂ
pentru ambalaje şi izolaţii

COMPOZIŢII FENOLICE DE FORMARE
pentru industria maselor plastice

DANOKAN • 4, Sjaeleboderne (Montergaarden) • Copenhagen K, Denmark

„REVISTA DE CHIMIE" — organ a Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. şi 13.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070134 B.R.P.R. Filiala I.V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual Preţul unui exemplar 5 lei.

Variaţia densităţilor specifice ale soluţiilor de nitrat de amoniu la diferite temperaturi şi concentraţii



(După F. A. Hoeg, Norsk Hydro — Elektrilsk Kvaelstofaktieselskab, Rjukan).

C. 633 — Intreprinderea Poligrafică nr. 3, Bucureşti

Lei 5

E 1446

R

REVISTA DE CHIMIE

SUMAR

*** Unele probleme ale introducerii automatizării în industria chimică . . . 309

A. Căluşaru, Influenţa asocierii asupra descărcării ionilor 311

C. Balaban, Principiile generale ale fluidizării 314

C. Cîrloganu, Consideraţii economice asupra obţinerii acetilenei din gaz metan prin oxidare parţială 320

V. Rozner, Încercări practice industriale pentru utilizarea ghipsului în metalurgia cuprului 326

C. Giurcanu, Contribuţii la studiul fabricării carbidului 330

L. Almaşi, A. Hantz şi I. Felmery, Din domeniul combinaţiilor elemento-organice III 332

I. Szantay, Comportarea aminoacizilor identificaţi cu ninhidrină în atmosferă de acid clorhidric 334

C. Cristescu, R. Gherghinoff, C. Pop, M. Călărăşanu, G. Breyer şi R. Waittmann, Contribuţii la sinteza 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei şi a amidopirinei 337

J. Sauciuc, Producţia de lacuri pe bază de uree-ciclohexanonă formaldehidă . 340

J. Mlodecka, Determinarea bromometrică a fenolului şi a crezolilor izomeri . . 343

Z. Lada, Determinarea conţinutului de apă în acetatul de butil recirculat 348

Institut de Documentare Tehnică BUCUREŞTI

6

IUNIE 1959

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

СОДЕРЖАНИЕ

***. Некоторые вопросы внедрения автоматизации в химической промышленности 309
А. Кэлушару, Влияние ассоциирования на ионный разряд 311
К. Балабан, Основные принципы флюидизации 314
К. Кырлогану, Экономическое обсуждение получения ацетилена из природного газа частичным окислением 320
В. Рознер, Промышленные испытания для использования гипса в металлургии меди . . 326
К. Джуркану, К вопросу производства карбида 330
Л. Альмаш, А. Ганц и И. Фелмери, Из области элементо-органических соединений III 332
И. Сантай, Поведение аминокислот, определенных нингидрином, в солянокислой среде 334
К. Кристеску, Р. Гергинов, К. Поп, М. Кэлэрашану, Г. Брайер и Р. Вайттманн, Синтез 1-фенил-3-метил-5-пиразолина и амидопирина 337
Л. Сэучук, Производство лаков на основе формальдегидного мочевино-циклогексанона . . 340
Я. Млодецкая, Бромометрическое определение фенола и изомерных крезолов 343
З. Лада, Определение содержания воды в бутилацетате 348
Е. Поппер, Л. Пройнов и Л. Крэчуняну. Гравиметрическое определение меди реагентом 2-меркапто-5-анилино-1,3,4-тиодиазолом 349
К. Литяну, Комплексометрическое определение алюминия и хрома 351

INHALTSVERZEICHNIS

***, Einige Probleme der Einführung der Automatisierung in die chemische Industrie. 309
A. Căluşaru, Der Einfluss de Assoziation auf die Ionenentladung 311
C. Balaban, Grundlagen des Wirbelschichtprozesses. 314
C. Cîrloganu, Wirtschaftliche Betrachtungen über die Herstellung von Azetylen aus Erdgas durch partielle Oxydation 320
V. Rozner, Industrielle Versuche für die Anwendung von Gyps in der Metallurgie des Kupfers. 326
C. Giurcanu, Beiträge zum Studium der Karbidfabrikation 330
L. Almaşi, A. Hantz und I. Felmery, Aus dem Gebiete der elementar-organischen Verbindungen III . 332
I. Szantay, Das Verhalten der mit Ninhydrin in Salzsäure-Atmosphäre entwickelten Aminosäuren 334
C. Cristescu, R. Gherghinoff, C. Pop, M. Călărăşanu, G. Breyer und R. Waittmann, Beitrag zur Synthese von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolin und Amidopyrin 337
L. Sauciuc, Lackerzeugung auf Basis von Harnstoff-Cyclohexanonformaldehyd 340
J. Mlodecka, Die bromometrische Bestimmung von Phenol und isomeren Kresolen 343
Z. Lada, Die Bestimmung des Wassergehaltes im Butylacetat 348
E. Popper, L. Proinov und R. Crăciuneanu, Die gravimetrische Bestimmung vov Kupfer mit Hilfe von 2-Mercapto-5-anilin-1,3,4-thiodiazol. 349
C. Liteanu, Die komplexometrische Titration von Aluminium und Chrom 351

SOMMAIRE

***, Quelques problèmes de l'introduction de l'automatisation dans l'industrie chimique. 309
A. Căluşaru, L'influence de l'association sur la décharge des ions 311
C. Balaban, Les principes fondamentaux de la fluidisation. 314
C. Cîrloganu, Considérations économiques sur l'obtention de l'acétylène à partir du gaz méthane par oxydation partielle. 320
V. Rozner, Essais industriels pour l'utilisation du gypse dans la métallurgie du cuivre 326
C. Giurcanu, Contributions à l'étude de la fabrication du carbide 330
L. Almaşi, A. Hantz et I. Felmery, Sur les combinaisons organo-élementaires III 332
I. Szantay, Le comportement des aminoacides, identifiés à l'aide de la ninhydrine dans une atmosphère d'acide chlorhydrique. 334
C. Cristescu, R. Gherghinoff, C. Pop, M. Călărăşanu, G. Breyer et R. Waittmann, Contributions à la synthèse de la 1-phenyl-3-métil-5-pyrazoline et de l'amidopyrine. 337
I. Sauciuc, Fabrication des laques à base de uréo-cyclohexanone formaldehyde 340
J. Mlodecka, La détermination bromométrique du phénole et des crésols isomères 343
Z. Lada, Le dosage du contenu d'eau dans l'acétate de butyle. 348
E. Popper, L. Proinov et R. Crăciuneanu, Le dosage gravimétrique du cuivre à l'aide du réactif 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol 349
C Liteanu, Le dosage compléxometrique de l'aluminium et du chrome. 351

CONTENTS

***, Some problems of the introduction of automatisation in the chemical industry 309
A. Căluşaru, The influence of aggregation on ione discharging 311
C. Balaban, The basic principles of the fluidisation process 314
C. Cîrloganu, Economic considerations on the obtention of acetylene from methan gas by partial oxidation 320
V. Rozner, Industrial test for the utilisation of gypsum in the metallurgy of copper 326
C. Giurcanu, Contributions to the study on carbide manufacturing. 330
L. Almaşi, A. Hantz and I. Felmery, From the field of organo-elementary compounds. III 332
I. Szantay, The behaviour of the aminoacids, identified with ninhydrine in chlorhydric acid atmosphere. 334
C. Cristescu, R. Gherghinoff, C. Pop, M. Călărăşanu, G. Breyer and R. Waittmann, Contributions of the synthesis of 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazoline and amydopyrine 337
I. Sauciuc, Obtention of varnishes on ureo-cyclohexanone formaldehyde basis 340
J Mlodeka, Bromometric determination of phenol and isomere cresols 343
Z. Lada, The determination of the water content in butylacetate 348
E. Popper, L. Proinov and R. Crăciuneanu, Gravimetric determination of copper with the reagent 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-thyadiazol. 349
C. Liteanu, Complexometric titration of aluminium and chrome 351

СОДЕРЖАНИЕ

А. Кэлушару: **Влияние ассоциирования на ионный разряд.**

На основе полярограмм, зарегистрированных в отсутствии основного раствора, установлен о, что ассоциирование влияет главным образом на ионный разряд в случае двухвалентных электролитов, причем в особых условиях наблюдается наличие двух ступеней. Диапазон концентраций, при которых отличается расслоение кривых колеблется в пределах 0,002—0,01 . Для разряда ассоциированных ионов предложен механизм, согласно которому на электродах не могут разряжаться ассоциированные группы как таковые, а лишь обыкновенные ионы, вследствие значительной разницы в скоростях диффузии и диссоциации ассоциированных ионов.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д К. 541.132:541.135.2

К. Балабан: **Основные принципы флюидизации.**

Описано явление флюидизации и даны уравнения ее минимальной скорости.

Даётся обзор уравнений для расчета коэффициентов теплопередачи и массопередочи в кипящем слое. Указываются преимущества и недостатки флюидизации. Приводятся некоторые возможности применения флюидизации.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д К. 66.096.5:66.046.26

К. Кырлогану: **Экономическое обсуждение получения ацетилена из природного газа частичным окислением.**

Излагается принцип производства ацетилена из природного газа, технология частичного окисления метана механизм реакции и технологическая снема для применения данного способа.

Описываются обычно применяемые методы концентрирования и очистки ацетилена, а также новейшие опыты в лабораторных условиях и на опытной установке по усовершенствованию метода.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д.К. 662.766.4:547.211:66.094.37

В. Рознер: **Промышленные испытания для использования гипса в металлургии меди.**

Описывается попытка использовать в промышленных условиях неочищенный гипс в качестве материала для производства серы, в ватержакетных печах. Применяя описанный способ, можно использовать значительное количество гипса, а в результате неиспользования сырых медных концентратов при плавке значительное количество сернистых концентратов высвобождается для нужд сернокислотной промышленности.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д.К. 552.53:669.331:661.25

Я. Млодекая: **Бромометрическое определение фенола и изомерных крезолов.**

Автор предлагает бромометрический метод определения фенола и изомерных крезолов в растворе. Метод характеризуется точностью и дает воспроизводимые результаты. Продолжительность анализа незначительна. Наибольшие погрешности не превышают 2 % для фенола и 3 % для смесей.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д.К. 547.562.1:547.563.13:545.222

З. Лада: **Определение содержания воды в бутилацетате.**

Описывается метод работы, аппаратура и полученные автором результаты при определении содержания воды в бутил-ацетате методом Фишера. Предлагаемый метод отличается быстрым и несложным выполнением причем наличие примесей в анализируемом бутилацетате не оказывает влияния на результаты.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д.К. 547.294.26.264:543.81

Е. Поппер, Л. Пройнов и Л. Крэчуняну: **Гравиметрическое определение меди реагнетом 2-меркапто-5-анилино-1, 3, 4-тиодиазолом.**

Авторы предлагают метод определения меди вышеупомянутым реагентом, в котором ионы меди образуют трудно фильтруемый меркаптид. Последний путем прокаливания превращается в окись меди, которая затем определяется.

Метод отличается точностью и простотой.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д.К. 546.56:547.425:545.1

К. Литяну: **Комплексометрическое определение алюминия и хрома.**

Разработан скоростной комплексометрический метод определения хрома и алюминия в дубильных растворах. в одном и том же образце определяются как общее содержание хрома и алюминия, так и отдельно хрома.

Составлено общее математические уравнение, дающее возможность высчитать концентрацию водородных ионов для различной степени кислотного разложения комплекса. Метод применим также в случае анализа предварительного разделения этих двух катионов.

Revista de Chimie X, (1959), nr. 6, (iunie)
Д.К. 546.621:546.76:54—386

gaură liberă înseamnă în cazul nostru un atom R neutru în locul unui ion R^-. Această gaură nu este desigur localizată, ci „rătăceşte" prin reţea. Localizarea acestei găuri se poate face la atomul adsorbit A. În acest caz, legătura homeopolară slabă se transformă în legătură ionică, după cum se poate vedea din fig. 3.

Dacă în molecula AB există o legătură dublă, la chemosorbţie se rupe numai una din aceste legături, molecula nu disociază. În acest caz se obţine un radical AB cu o valenţă liberă, fiind fixat de suprafaţa catalizatorului de către electronul liber, localizat în urma adsorbţiei. Schema reacţiei va fi:

$$AB + \dot{L} \longrightarrow \dot{A}BL$$

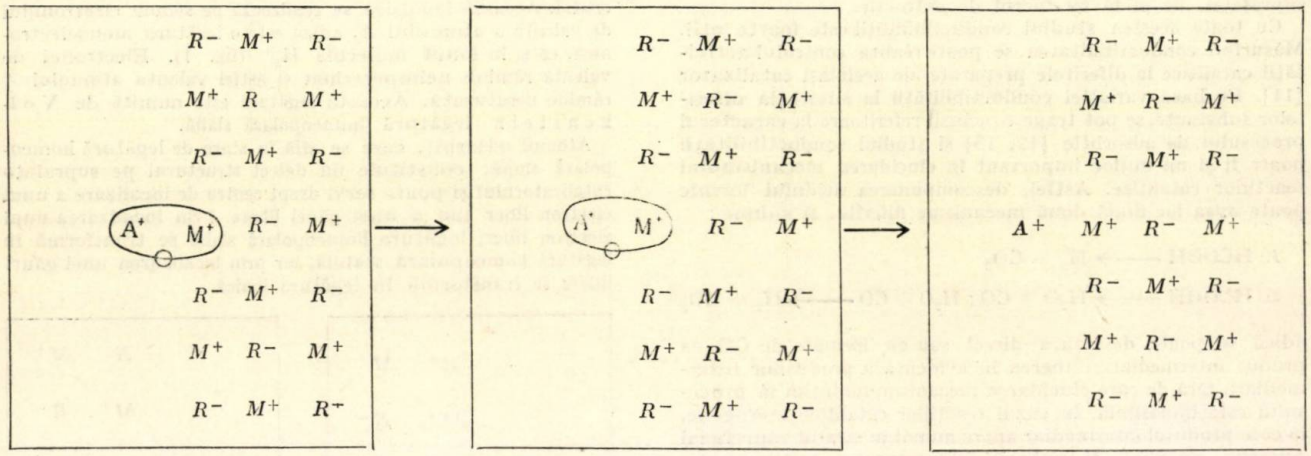


Fig. 3.

Toate cele spuse pot fi extinse şi asupra adsorbţiei atomilor electronegativi. În acest caz raţionamentele rămîn identice, numai cuvîntul „electron" trebuie înlocuit cu cuvîntul „gaură" şi invers.

Această teorie a chemosorbţiei este superioară teoriei stratului interfazic prin faptul că aceasta din urmă ia în considerare numai formarea legăturii ionice, în timp ce în teoria lui Volkenstein se ţine seama de toate cele trei tipuri de legătură, cum şi de echilibrul dintre diferite forme ale chemosorbţiei, corespunzătoare celor trei tipuri de legătură.

Volkenstein şi-a extins teoria şi asupra adsorbţiei moleculelor saturate [17].

La chemosorbţia atomilor s-a arătat importanţa electronilor şi găurilor din reţeaua cristalină care pot fi considerate şi drept „valenţe libere" ale solidului. După teoria electronică a catalizei, aceste valenţe libere joacă rolul hotărîtor în cataliza eterogenă. Ele au următoarele proprietăţi:

— valenţele libere au o viaţă medie, adică ele pot apare şi pot dispare;

— valenţele libere nu sînt localizate, ci rătăcesc prin reţea;

— concentraţia de echilibru a valenţelor libere depinde de condiţii şi poate fi modificată cu ajutorul unei raze luminoase de frecvenţă corespunzătoare, prin introducerea în reţea a unor adaosuri etc.;

— la reacţiile catalitice iau parte valenţele libere superficiale, dar are importanţă şi interiorul cristalului care poate juca rolul unui rezervor de valenţe libere.

— valenţele libere joacă un rol important nu numai la adsorbţia atomilor sau radicalilor liberi, dar şi la adsorbţia moleculelor saturate.

În rezumat, mecanismul electronic al catalizei pe semiconductoare este explicat de F. F. Volkenstein şi colab. astfel: se consideră o moleculă biatomică AB. La apropierea moleculei AB de suprafaţa reţelei este posibilă localizarea unuia din electronii liberi ai reţelei. Această stare are drept urmare adsorbţia moleculei. Legătura dintre moleculă şi reţea se realizează prin electronul localizat al reţelei. Se poate demonstra faptul că acest proces de adsorbţie slăbeşte legătura dintre atomii A şi B şi această slăbire poate avea drept urmare chiar şi ruperea legăturii A şi B. În acest caz procesul poate fi reprezentat:

$$AB + \dot{L} \longrightarrow \dot{A} + BL$$

adică molecula AB reacţionează cu electronul liber al reţelei ($\dot{L}$) şi se obţine radicalul liber $\dot{A}$, iar radicalul B se leagă de suprafaţa semiconductorului prin legătură homeopolară stabilă. Intermediar se formează, bineînţeles, complexul de tranziţie ABL, în care există o legătură analogă cu cea existentă în molecula H_3.

Se poate vedea că în urma adsorbţiei chimice moleculele se transformă în radicali liberi superficiali. Prin aceasta se măreşte capacitatea lor de reacţie, dat fiind că radicalii sînt mai reactivi decît moleculele saturate.

Transformarea moleculelor în radicali superficiali are loc pe seama folosirii valenţelor libere ale suprafeţei, reprezentate prin electronii liberi, respectiv găurile libere, ale reţelei. Cristalul catalizatorului poate fi considerat astfel drept un poliradical special, o moleculă macroscopică cu un număr mare de valenţe nesaturate.

*

Această teorie electronică a catalizei eterogene, pe baza proprietăţilor fizice ale semiconductoarelor şi a teoriei electronice a semiconductoarelor, a înregistrat pînă acum succese însemnate în elucidarea naturii chemosorbţiei şi marchează o nouă etapă în dezvoltarea catalizei eterogene.

BIBLIOGRAFIE

1. Krîlov O. V., Frolov V. M., Roghinski S. Z., DAN, U.R.S.S. 111.
2. Roghinski S. Z., Izv. AN U.R.S.S., Ser. fiz., 21, 163, 1957.
3. Volkenstein F. F., Usp. Him. 26, 659, 1957.
4. Keier N. P., Roghinski S. Z., Sazonova I. S., DAN, 105, 859, 1956.
5. Hauffe K., Adv. in Catalysis, 7, 225, 1955.
6. Keier N. P., Roghinski S. Z., Sazanova I. S., Izv. AN U.R.S.S. Ser. fiz. 21, 183, 1957.
7. Cimino A., Cipolini E., Molinari E., Naturwiss, 43, 3, 58, 1956.
8. Charman R. P., Griffith R. H. J., Marsh D. H., Proc. Roy. Soc. 224, 419, 1954.
9. Miasnikov I. A., Pşejeţki S. U., Culegere de probleme de cinetică şi cataliză, 8, 34, 1955.
10. Nicolescu I. V., Popescu A., Revista de Chimie, nr. 11, 597. 1958.
11. Deaşenco V., I. Stepco I. I., Izv. AN U.R.S.S., Ser. fiz. 21, 201, 1957.
12. Elovici S. Iu., Margolis L, Ia.. Izv. AN U.R.S.S., Ser. fiz. 21, 206, 1957.
13. Sandomirski V. V., Izv. AN U.R.S.S., Ser. fiz. 21, 211, 1957.
14. Engel H. J., Halbleiterprobleme, 1, 249, 1954; H. J. Engel, K. Hauffe, Z. Elektrochem., 57, 762, 1954; K. Hauffe, Angew. Chem. 67, 89, 1955; K. Hauffe, Adv. in Catalysis, 7, 225, 1955 etc.
15. Volkenstein F. F., Culegere de probleme de cinetică şi cataliză, 8, 79, 1955.
16. Volkenstein F. F., IFH, 21, 1317, 1957; 26, 1462, 1952; 28, 442, 1954. F. F. Volkenstein, S. Z. Roghinski, JFH, 29, 485, 1955. F. F. Volkenstein, Izv. AN U.R.S.S., Otd. Him. Nauk 1957, 916.
17. Volkenstein F. F., Izv. AN U.R.S.S. Otd. Him. Nauk, 1953; 788, 972, 1957; 143, 924, JFH 27, 167, 1953; F. F. Volkenstein, V. B. Sandomirski, Culegere de probleme de cinetică şi cataliză, 8, 189, 1955; V. V. Voevodski, F. F. Volkenstein, N. N. Semenov, Culegere de probleme de cinetică chimică, cataliză şi capacitate reactivă, Ed. AN U.R.S.S., 1955, 423.

IMPORTANŢA ANTIBIOTICELOR DIN CLASA TETRACICLINELOR

— ASPECTE GENERALE —

Ing. D. Vasilescu

S-au scurs 16 ani de cînd a fost construită prima fabrică de penicilină din lume. În acest timp, au mai fost descoperite şi cercetate aproximativ încă 3 600 de antibiotice, dintre care numai 20 au fost introduse în terapeutică. Printre acestea, un loc de frunte îl ocupă tetraciclinele, ai căror reprezentanţi intraţi în terapeutică sînt: aureomicina (clortetraciclina), tetramicina (oxitetraciclina) şi tetraciclina propriu-zisă, cunoscută şi sub denumirile comerciale de policiclină, hostaciclină, achromicină, tetracină etc.

Tetraciclinele, fiind antibiotice cu spectru larg de acţiune, se găsesc astăzi în atenţia generală. Ultimul dintre ele, tetraciclina este socotit ca cel mai solicitat şi mai valoros. Astfel, în anul 1956, valoarea producţiei mondiale de tetraciclină a atins 40% din valoarea întregii producţii de antibiotice, iar în anul 1957 a mai crescut, tendinţă ce încă se menţine.

Industria noastră de antibiotice, pe lîngă penicilină şi o serie de derivaţi ai acesteia, ca procain-penicilina, dicilina etc. produce şi aureomicină. Este necesar ca, concomitent cu mărirea capacităţii de producţie la aureomicină în curs de realizare, să se studieze lărgirea sortimentelor prin organizarea fabricaţiei de tetraciclină şi tetramicină etc., considerînd că problema fabricării de streptomicină este soluţionată.

În spiritul celor spuse mai sus, se va prezenta un exemplu de schemă tehnologică modernă, cu care se poate obţine atît aureomicină, cît şi tetraciclină. Deoarece fabricarea aureomicinei este realizată în ţară încă din 1957, se va prezenta schematic numai calea de a produce tetraciclină din aureomicină.

Tetraciclina poate fi produsă prin biosinteză, cu ajutorul unei specii de *streptomices* izolată dintr-o tulpină de *actinomicete* separată din *solul de Texas*. Tehnica fermentaţiei, în ceea ce priveşte fabricarea tetraciclinei, nu prezintă încă economicitate. Astfel, acest antibiotic este produs de către marile uzine de antibiotice din lume, prin hidrogenarea catalitică a aureomicinei.

Pe schema din fig. 1 se poate uşor urmări modul în care decurge schematic fabricarea aureomicinei şi a tetraciclinei, aşa cum se realizează industrial.

În aparatura de la *1* la *19* inclusiv, se obţine aureomicina, care trece mai departe la uscare în vacuum şi apoi la omogenizare în aparatele *20* şi *21*.

Prepararea tetraciclinei

Aureomicina brută în stare umedă se trece din vasul *19* în vasul *22*, unde se dizolvă în glicoleter sau în 2-metoximetanol, cu un mol de trietilamină. Se adaugă catalizator de paladiu pe suport de cărbune. Se trece soluţia de aureomicină conţinînd catalizator în vasul de reacţie *23*, unde se supune hidrogenării.

Reacţia este — în oarecare măsură — exotermă şi se poate considera practic terminată la 15—20 de minute după consumarea unui mol de hidrogen. După terminarea operaţiei de reducere, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare, vasul *24*, se centrifughează în vasul *25*, iar materialul crud obţinut este supus recristalizării din glicoleter, în vasul *26*, după care se centrifughează din nou, în vasul *27*.

Masa microcristalină obţinută (trihidratul de tetraciclină) se usucă în vacuum la 60°C, timp de opt ore *28* în etuva de uscare şi se trece mai departe în omogenizatorul *29*, obţinîndu-se tetraciclina bază. Se poate uşor trece la clorhidratul de tetraciclină folosit în terapeutică, prin dizolvarea tetraciclinei bază în amestec de butanol şi acid clorhidric, din care cristalizează clorhidratul.

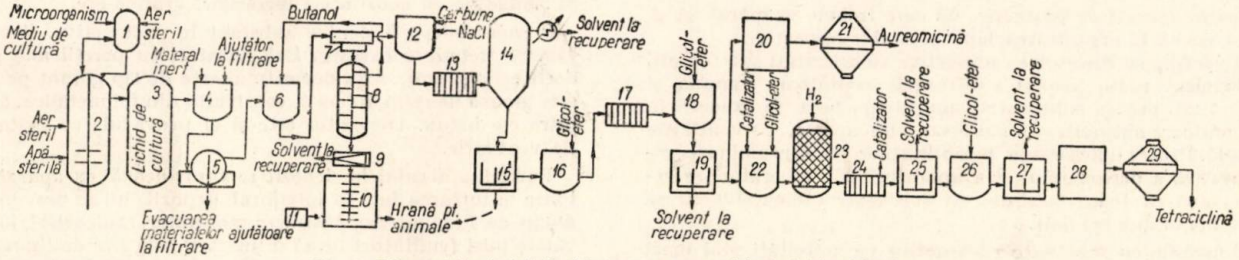


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a aureomicinei şi tetraciclinei:

1 — inoculator; *2* — fermentator; *3* — tanc de colectare a lichidului de cultură; *4* — vas de tratare cu material inert ajutător la filtrare; *5* — filtru cu vacuum; *6* — aparat de dezalcalizare; *7* — vas de decantare; *8* — vas de spălare cu butanol; *9* — centrifugă; *10* — uscător cu turbină; *11* — arzător cu gaze; *12* — vas de dizolvare; *13* — filtru; *14* — coloană de evaporare; 15 — centrifugă; 16 — vas de dizolvare; *17* — filtru; *18* — vas de dizolvare; *19* — centrifugă; *20* — etuvă de uscare; *21* — omogeneizator; *22* — vas de dizolvare; *23* — aparat de reacţie pentru hidrogenare catalitică; *24* — filtru; *25* — centrifugă; *26* — vas de dizolvare; *27* — centrifugă; *28* — etuvă de uscare; *29* — omogeneizator.

***

Din schema prezentată se poate vedea că, cu ajutorul cîtorva aparate obişnuite în industria chimică şi al operaţiilor curente de: dizolvare, reducere, centrifugare, recristalizare, uscare în vacuum şi omogenizare, se poate obţine, plecînd de la aureomicină brută, tetraciclina atît de preţioasă din punct de vedere terapeutic şi economic.

În acelaşi timp, este recomandabil să se studieze producerea prin biosinteză a teramicinei, produs chimic înrudit cu tetraciclina şi aureomicina, ceea ce este uşor de realizat prin adaptarea instalaţiilor pentru fabricarea aureomicinei.

Într-un viitor foarte apropiat se va putea trece la fabricarea tetraciclinei prin semisinteză, metodă foarte modernă.

Fabricarea tetraciclinei pe cale de semisinteză va duce evident la o reducere substanţială a preţului de cost, datorită faptului că se va pleca de la două antibiotice de biosinteză, deci ieftine — aureomicina şi teramicina — aplicîndu-se o metodă chimică simplă, cu randamente aproape cantitative.

Prezentarea făcută conţine sugestii care vor putea fi folositoare acum, cînd în industria noastră de antibiotice s-a pus la punct fabricarea aureomicinei şi se lucrează la mărirea capacităţii de producţie pentru acest antibiotic.

BIBLIOGRAFIE

1. Altescu E. şi Vasilescu D., Antibiotice — tehnologie, chimice, analiză. Bucureşti, Editura Tehnică, 1956.
2. *** Tetracicline engineered to market. Chemical Engineering, vol. 64, nr. 3, 1957.
3. Hohlov A. S. şi Semeachin M. M., Progresele chimiei antibioticelor în ultimii ani, Analele romino-sovietice, aprilie-iunie 1957.

DESPRE ORGANIZAREA LABORATOARELOR PENTRU LUCRĂRI CU SUBSTANȚE RADIOACTIVE

Dr. C. Chiotan

Izotopii radioactivi, datorită proprietăților lor excepționale, se găsesc în prezent în uzul laboratoarelor de cercetări și al celor uzinale din majoritatea țărilor cu industrie dezvoltată. La noi în țară, lucrările cu substanțe radioactive sînt încă în fază incipientă, însă li se va acorda — desigur — o mare dezvoltare în viitorul apropiat, ca urmare a punerii în funcțiune a reactorului nuclear (în 1957) și a ciclotronului (în 1958). Este de așteptat, deci, ca institutele de cercetări și marile întreprinderi să-și organizeze lucrările de cercetare, folosind și posibilitățile pe care le oferă izotopii radioactivi. În vederea acestui scop, se expun — pe scurt — în prezentul articol principiile de bază ale proiectării și organizării laboratoarelor de lucrări cu substanțe radioactive.

Întrucît radiațiile emise de substanțele radioactive care stau la baza tuturor întrebuințărilor izotopilor radioactivi sînt vătămătoare sănătății omului, lucrările de acest gen impun anumite măsuri de protecție, de care trebuie neapărat să se țină seamă în organizarea laboratoarelor respective.

Lucrările cu substanțe radioactive cu activități sub 0,1 mC echivalent radiu pentru substanțele emițătoare gamma și sub 1 mC pentru substanțele emițătoare beta se execută în laboratoare obișnuite, pe mese sau nișe aparte, cu ventilație locală. Pentru micșorarea posibilităților de contaminare radioactivă a personalului și a aparaturii din laborator, se recomandă ca toate lucrările cu substanțe radioactive să se execute în nișe speciale.

Lucrările cu substanțe radioactive cu activități mai mari de 1 mC trebuie executate în încăperi separate, iar cele cu activități peste 10 mC sînt permise numai în celule protejate, sub depresiune (vacuum) de 10—20 mm col. apă [1].

Compunerea și mărimea laboratoarelor destinate lucrărilor cu substanțe radioactive sînt în funcție de sarcinile laboratorului. În orice caz, însă, în compunerea lor trebuie neapărat să intre următoarele încăperi:

Cabinetul șefului de laborator. Aici trebuie să se găsească întrerupătorii — principali și de grupă — ai rețelelor electrice ce deservesc instalațiile tehnice și de forță ale laboratoarelor. De asemenea, aici trebuie concentrată semnalizarea auditivă și luminoasă, în legătură cu aparatele dozimetrice situate în camerele de lucru, care semnalizează depășirea gradului de contaminare admis în camerele respective. În laboratoarele mari, semnalizarea indicațiilor aparatelor dozimetrice se situează într-o cameră de dozimetrie aparte.

Camera pentru măsurători de activități. În această cameră se concentrează toată aparatura de numărare a pulsurilor. Ea trebuie situată cît mai departe de depozitul de substanțe radioactive, ca și încăperile unde se lucrează cu activități mari, pentru a se menține un fond cît mai curat în cameră. Din același motiv, nu se admite nici păstrarea în ea de probe radioactive, care trebuie aduse aici în vase bine închise și numai pentru timpul scurt, necesar determinării activității lor, apoi îndepărtate.

Camerele de lucru al căror număr este determinat de numărul și complexitatea lucrărilor. În caz că sînt necesare mai multe camere, trebuie prevăzute camere pentru activități mici și camere pentru activități mari.

În camerele pentru activități mici, trebuie să se găsească nișe sau boxe cu mănuși, mese de lucru, ecrane de protecție, instrumente pentru manipulare de la distanță a substanțelor radioactive, diferite aparate etc. Aici lucrările se efectuează cu mîinile protejate cu mănuși de cauciuc, de operatori ce stau în fața nișelor, respectiv a boxelor sau a ecranelor de protecție. Nișele și boxele se confecționează din aluminiu și plexiglas sau numai din plexiglas și sînt prevăzute cu niște deschideri cu mănuși care îmbracă tot antebrațul operatorului, permițîndu-i astfel acestuia să execute operații cu substanțe radioactive deschise, pulverulente sau volatile. Întrucît descrierea acestor nișe și boxe, cum și a deschiderilor cu care ele sînt prevăzute, este dată amănunțit în literatura de specialitate [2, 3], în cele ce urmează nu se va mai insista asupra lor.

În camerele pentru activități mari lucrările se execută în celule protejate cu pereți de plumb sau alt material, cu manipulatoare de distanță. Grosimea pereților celulei este în funcție de activitatea substanțelor ce se prelucrează în ea.

Toate camerele de lucru sînt prevăzute cu ventilație generală de introducere și de evacuare a aerului. Agregatele de introducere și de condiționare a aerului se situează în subsolul clădirii, iar cele de evacuare, în pod. Evacuarea aerului din camere se face prin coșurile de fum ale întreprinderii.

Nișele, boxele și celulele protejate sînt prevăzute cu ventilație suplimentară de aspirație locală. Aerul aspirat din nișe trece prin filtre și se evacuează în atmosferă deasupra acoperișului. Indicații asupra debitelor de aer necesare sînt date în literatură [4, 5].

O cameră pentru lucrări de birou, în legătură cu lucrări, ca: buletine cu rezultatele lucrărilor, grafice etc.

O cameră-depozit pentru substanțele radioactive. Această cameră trebuie construită fără ferestre, cu pereții mai groși decît cei obișnuiți. Ușa depozitului este de tip glisant pe șine, este groasă de circa 10 cm și construită din foi metalice, avînd între ele beton. Depozitul este și el prevăzut cu instalație de ventilație.

Puritatea aerului în depozit se controlează cu aparate situate la intrarea lui. În interiorul depozitului se prevede un dulap de fier, pentru păstrarea izotopilor radioactivi în ambalaje mici (emițători beta) și un stelaj de fier destinat conteinerelor de plumb pentru emițători gamma (pînă la 50 mC). Pentru deservirea depozitului trebuie prevăzute și mijloace mecanizate pentru transportul conteinerelor grele.

Două camere pentru păstrarea hainelor, una pentru dezbrăcarea și păstrarea hainelor de stradă și alta pentru păstrarea hainelor speciale de protecție, ambele situate alături, cu trecere din una în alta și spre camera cu dușuri. Aceste camere constituie punctul de trecere sanitar.

Pe lîngă camerele indicate mai sus, laboratoarele mari mai sînt prevăzute cu o cameră de preparare și o cameră de spălare a rufelor contaminate radioactiv. În camera de preparare se execută lucrări cu activități mari de scurtă durată, ca: divizări de radioizotopi, cîntăriri, ambalări de izotopi radioactivi, în fiole, în vederea întrebuințării lor în laborator, măcinări, pregătirea probelor metalice radioactive pentru analiză, pregătirea probelor pentru radioautografie etc. Operațiile indicate se fac în nișele din camera prevăzută cu toate măsurile de protecție necesare și cu instrumente pentru lucrul la distanță. În camera-spălătorie se instalează o nișă cu ventilație locală și mașina de spălat. Fluxul tehnologic de spălare a îmbrăcămintii trebuie organizat în așa fel încît să se evite contaminarea radioactivă a hainelor după spălarea lor.

Încăperile laboratorului prezintă o serie de particularități constructive, ca: acoperirea specială a pardoselii (cu masă plastică sau cu linoleum), vopsirea pereților și a tavanului, apă rece și caldă curentă, cum și amenajări pentru colectarea apelor reziduale radioactive și diluarea lor înainte de evacuare la canal, pînă sub limita admisă.

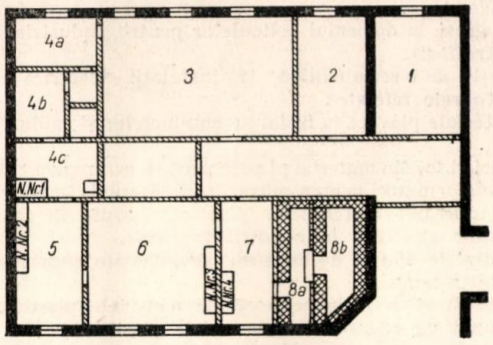
Ca material de construcție pentru nișe și mese de lucru se recomandă oțelul inoxidabil. Lemnul se va evita totdeauna din cauza faptului că se decontaminează greu, chiar în cazul cînd este vopsit.

Situarea diferitelor încăperi în planul laboratorului trebuie să se întocmească în așa fel încît să se realizeze, prin gruparea lor, zone absolut distincte, și anume: zona „curată" — adică fără contaminare radioactivă, zona „murdară" — adică contaminată cu substanțe radioactive — și în laboratoarele mari, unde se lucrează cu activități mai mari de 10 mC, zona „semicurată", adică zona tampon între zona murdară și cea curată.

Trecerea din zona murdară în zona curată se face numai prin punctul de trecere sanitar, cu posibilitatea folosirii dușului.

Pentru orientare în această privinţă se dau în fig. 1 planul laboratorului cu situarea bizonală a încăperilor [6] şi în fig. 2 [7] planul situării trizonale a încăperilor laboratorului.

În planul din fig. 1 se vede că, în jurul coridorului, sînt situate încăperile celor două zone: zona curată (încăperile



Pereţi capitali
Blocuri de ghips
Zidărie suplimentară

Fig. 1:

1 — cabinet şef laborator; *2* — cameră pentru măsurători de activităţi; *3* — cameră pentru lucrări de birou; *4a* — cameră pentru dezbrăcare şi păstrarea hainelor de stradă; *4b* — cameră pentru îmbrăcare şi păstrarea îmbrăcămintii speciale; *4c* — cameră pentru spălarea îmbrăcămintii speciale; *5* — cameră pentru activităţi mici; *6* — cameră pentru operaţii chimice cu substanţe radioactive; *7* — cameră de preparare; *8a* — anticamera depozitului; *8b* — cameră-depozit de substanţe radioactive.

1, *2* şi *3*) şi zona murdară (încăperile *5*, *6* şi *7*). Trecerea dintr-o zonă în alta se face prin punctul sanitar (prin încăperile *4a*, *4b* şi *4c*). Ieşirea din camera *7* spre coridor este prevăzută numai pentru cazuri de avarii.

În planul din fig. 2, zona „curată" este formată din încăperile din jurul coridorului curat, iar zona „murdară" din încăperile din jurul coridorului „murdar". Celelalte încăperi formează zona „semicurată".

La construirea laboratoarelor, pe lîngă problema evacuării apelor reziduale radioactive, trebuie rezolvată şi problema evacuării deşeurilor radioactive, care se formează la lucrul cu izotopi radioactivi. În acest scop, în curtea institutului sau întreprinderii, pe o suprafaţă de teren împrejmuită cu gard — pentru a se evita apropierea întîmplătoare a celor ce nu au interes s-o facă, se construieşte un depozit format dintr-un rezervor de beton armat, avînd lungimea şi lăţimea de 0,8 m şi adîncimea de 2 m. Deasupra rezervorul se acoperă cu un capac (un dop) tot din beton armat, încuiat cu lacăt

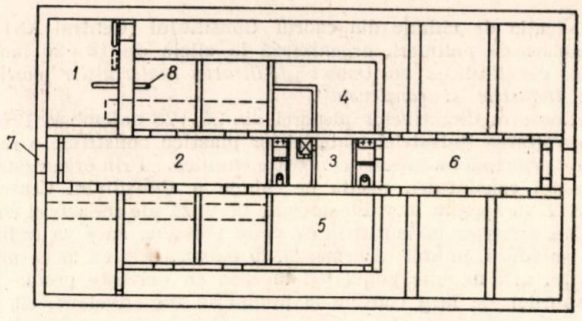


Fig. 2:

1 — depozit de substanţe radioactive; *2* — cameră deservind zona contaminată; *3* — punct sanitar (dezbrăcare şi duş); *4* — spălătorie îmbrăcăminte; *5* — cameră pentru activităţi mici; *6* — coridor curat; *7* — ieşire în caz de avarii; *8* — manipulator pentru predare substanţe radioactive.

şi plumbuit. Pentru comoditatea curăţirii, în rezervor se aşază un coş metalic, prevăzut şi el cu un capac a cărui închidere şi deschidere trebuie să se facă numai de afară, cu ajutorul unor cîrlige, după darea la o parte a capacului de beton armat al rezervorului. Cînd rezervorul s-a umplut, se îngroapă conţinutul prin turnare de beton deasupra şi se construieşte un rezervor nou.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Sanitarnîie pravila perevozki hranenia, uceta i raboti s radio activnimi vestcestvani Ministerstva Zdravookranenii S.S.S.R. 1957.
2. Nesmeianov A. N., Baranov V. I., Zaborenko K. B., Rudenko N. P., Priselkov I. A., Prakticeskoe ruhovodstvo po radiohimii, Moscova 1956.
3. Jeno P., Zascita ot radioaktivnih elementov I. L. 1954.
4. Garden N. B., L'Utilisation de l'énergie atomique a des fins pacifiques. Actes de la Conf. Internationale de Genève 1955, vol. VII, p. 73.
5. Dismuke S. E. ş.a., Actes de la Conf. Internationale de Genève 1955; vol. VII, p. 78
6. Maşalenko I. V., Zavodskaia Laboratoria, nr. 3, 1957.
7. Lescinski N. I., Stani A., Siniţin V. I., Zavodskaia Laboratoria, nr. 11, 1957.

BREVETE

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA OXIDULUI DE ZINC DE MARE PURITATE ŞI UTILIZAREA LUI DREPT CATALIZATOR LA SINTEZA ACETONEI DIN AMESTECURI DE GAZE CONŢINÎND CÎTEVA PROCENTE DE ACITILENĂ

Brevet R. P. U. nr. 143 537. Data înregistrării: 2. 02. 1955. Data publicării: 1. 08. 1957.

Titular: Institutul ungar pentru cercetări petrol şi gaze. *Autori*: Freund M., Berty J., Pallai I. şi Almaşi G.

Succesul procedeului de sinteză a acetonei din amestecul de gaze rezultat la oxidarea parţială a metanului cu oxigen, depinde de structura şi puritatea oxidului de zinc folosit drept catalizator. Oxidul de zinc din comerţ, chiar şi preparatele proanalysi, nu corespund scopului.

Inventatorii obţin oxidul de zinc chimic pur, purificînd carbonatul de sodiu dizolvat în apă distilată, prin introducerea de clor gazos fierbinte. Soluţia de clorură de zinc se purifică tot cu ajutorul clorului gazos, apoi cu o soluţie de carbonat de sodiu. Soluţia purificată de carbonat de sodiu se adaugă treptat în soluţia purificată de clorură de zinc şi nu invers. Se separă precipitatul, se spală şi se centrifughează pînă cînd filtratul nu mai conţine ioni de clor. Din carbonatul de zinc chimic pur astfel obţinut, se obţine, prin calcinare, oxidul de zinc.

Acest oxid de zinc purificat corespunde drept catalizator pentru sinteza acetonei din gazele de sinteză conţinînd cîteva procente de acetilenă.

PROCEDEU PENTRU PRELUCRAREA MATERIILOR NATURALE SAU SINTETICE CA CONŢINUT DE TITAN

Brevet R. P. U. nr. 143 299. Data înregistrării: 7. 07. 1951. Data publicării: 1. 10. 1956.

Titular: Statul Ungar. *Autor*: Dunay S.

La amestecurile titanifere care conţin şi calciu, extragerea cu acid sulfuric are o eficienţă slabă, din cauză că la tratarea cu acid sulfuric, se formează ghips care este greu solubil şi nu permite penetrarea acidului sulfuric în interiorul granulelor.

Invenţia prevede expunerea materialelor titanifere naturale sau sintetice, înaintea tratării cu acid sulfuric, acţiunii acidului clorhidric de circa 20% HCl. Astfel se formează $CaCl_2$ uşor solubil în apă. Din descompunerea silicaţilor prezenţi se formează o masă gelatinoasă de acid silicic. În acest timp, o parte a titanului se dizolvă în acid sulfuric. Titanul prezent în soluţia de acid clorhidric, se extrage, de asemenea separat.

Într-o variantă a procedeului, gelul cu acid silicic se deshidratează prin încălzire cu acid sulfuric, transformîndu-se clorurile în sulfaţi şi se introduce şi titanul în soluţie.

CONSFĂTUIREA ASIT: UTILIZAREA MATERIALELOR PLASTICE ÎN INDUSTRIE ŞI CONSTRUCŢII

Secţia de chimie din cadrul Consiliului Central ASIT, comisia de polimeri, organizează în zilele de 18—20 iunie a.c. consfătuirea cu tema: *„Utilizarea materialelor plastice în industrie şi construcţii"*.

Conform directivelor plenarei din 26—28 noiembrie 1948, dezvoltarea industriei materialelor plastice constituie o sarcină principală a industriei noastre chimice. Prin organizarea acestei consfătuiri, Secţia de chimie a Consiliului Central ASIT va sprijini una din sarcinile de bază ale industriei chimice, referitor la industria de mase plastice, care va trebui să satisfacă, în anii ce urmează, în măsură din ce în ce mai mare, atît nevoile populaţiei în ceea ce priveşte producţia bunurilor de larg consum şi producţia de anvelope, cît şi nevoile industriei, atît a celei constructoare de maşini, cît şi a celei electrotehnice. De asemenea, în anii următori, masele plastice vor trebui să găsească o largă utilizare în industria materialelor de construcţie, înlocuind cu succes lemnul, cimentul, cărămizile şi paianta, cît şi în dezvoltarea agriculturii — în construcţia conductelor de irigaţii, serelor şi altor construcţii agricole sezoniere, contribuind la o importantă reducere a investiţiilor.

Scopul acestei consfătuiri este informarea inginerilor şi tehnicienilor din toate ramurile industriale şi economice asupra realizărilor de pînă acum în domeniul materialelor plastice şi discutarea posibilităţilor de introducere a materialelor plastice în practica industrială. Astfel, se vor crea premisele pentru o introducere rapidă şi judicioasă a materialelor plastice în unele ramuri ale economiei naţionale.

În cadrul acestei consfătuiri vor fi expuse referate cu caracter tehnico-economic privind domeniile de utilizare şi modul de utilizare a materialelor plastice. De asemenea, se vor prezenta referate care vor analiza perspectivele industriei de materiale plastice, cît şi perspectivele lor de utilizare.

Lucrările consfătuirii se vor desfăşura pe secţii de specialitate, şi anume:

1. Materiale plastice în construcţia de locuinţe şi clădiri industriale.

2. Materiale plastice în construcţia de maşini, utilaj industrial şi mijloace de transport.

3. Materiale plastice în industria electrotehnică şi instalaţii electrice.

4. Materiale plastice în industria bunurilor de consum şi ambalaje.

În şedinţa plenară de deschidere a consfătuirii se vor prezenta referatele: *„Perspectivele industriei de materiale plastice"* şi *„Domenii de utilizare a materialelor plastice"*.

Secţia de construcţii de locuinţe şi de clădiri industriale cuprinde următoarele referate:

Conducte, instalaţii pe bază de materiale plastice.

Materiale plastice pentru lucrări de finisaj.

Materiale plastice pentru învelitori, pereţi, izolări.

Pelicule pentru construcţii.

Metode moderne de aplicare a lacurilor şi vopselelor utilizate în R.P.R.

Secţia de construcţii de maşini, utilaj industrial şi mijloace de transport, cuprinde următoarele referate:

Transmisiuni mecanice pe bază de materiale plastice.

Materiale anticorosive pe bază de materiale plastice.

Materiale plastice în construcţia mijloacelor de transport.

Pelicule pentru industria transporturilor şi maşinilor agricole.

Progrese în domeniul peliculelor pentru industria chimică şi petroliferă.

Secţia de electrotehnică şi instalaţii electrice cuprinde următoarele referate:

Materiale plastice în izolarea conductelor şi cablurilor electrice.

Plăci şi foi din material plastic pentru echipament electric.

Transformatori pentru măsurători capsulaţi în răşini epoxi.

Comportarea materialelor plastice folosite în construcţia maşinilor electrice, în condiţii tropicale.

Secţia de bunuri de consum şi ambalaje cuprinde următoarele referate:

Înlocuitori de piele pe bază de materiale plastice.

Bunuri de consum din materiale plastice.

Ambalaje din materiale plastice.

La lucrările consfătuirii participă delegaţi din cadrul tuturor ministerelor, din cadrul întreprinderilor interesate, institutelor de cercetări, institutelor de proiectări, institutelor de învăţămînt superior, Academia R.P.R., astfel încît din referate şi dezbateri să reiasă recomandările pentru soluţiile cele mai eficace de introducere a materialelor plastice în principalele ramuri economice şi industriale în ţara noastră.

★

A doua sesiune tehnico-ştiinţifică în problema apelor reziduale şi industriale din R.P.R., organizată de ASIT — Filiala Regională Bucureşti, prin secţia de chimie, grupa ape reziduale, va avea loc la Bucureşti în luna septembrie 1959.

Lucrările sesiunii vor cuprinde trei aspecte ale problemei:

— Impurificarea şi protecţia bazinelor naturale şi a apei subterane.

— Epurarea şi evacuarea apelor reziduale.

— Alimenatrea cu apă potabilă şi industrială.

Lucrările şi corespondenţa în legătură cu sesiunea se vor adresa la *ASIT, Grupa ape reziduale şi industriale, Bucureşti, str. M. Eminescu,* nr. 8 (11.46.73).

★

Comisia de îngrăşăminte de pe lîngă Consiliul Central ASIT, în colaborare cu Comisia de îngrăşăminte a filialei ASIT Iaşi şi filiala Academiei R.P.R. din Iaşi, a organizat în zilele de 23 şi 24 mai a. c., la Iaşi, o consfătuire regională cu tema:

„Rolul microelementelor în agricultura ţării noastre".

La această consfătuire s-au prezentat referate şi studii privind:

Microelementele în agricultură şi zootehnie.

Microelementele în solurile, rocile, apele şi plantele din ţara noastră.

Utilizarea deşeurilor din industria chimică care conţin microelemente.

Acţiunea microelementelor asupra producţiei şi calităţii culturilor de porumb, floarea soarelui şi sfeclă de zahăr.

La această consfătuire au participat specialişti din cadrul M.I.P.C., M.A.S., Academiei R.P.R. şi Învăţămîntului superior.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

PROPRIETĂȚILE DIAMANTELOR SINTETICE Prin examinarea unui număr de 10 mostre de diamant sintetic, s-a putut constata că acestea arată o difracție cu totul diferită de diamantul natural de origine terestră sau meteoritică. Se crede că această diferență este cauzată de faptul că diamantul sintetic are rețeaua spațială identică cu cea a diamantului natural, însă conține — totuși —„insule" cu o rețea foarte similară, dar nu identică.

Prin analiza spectrală, s-a putut identifica prezența a circa 0,2% nichel în diamantul sintetic, cum și cantități mici de Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K, Ti, Ca, Cr, Cu și B. Prezența nichelului, care lipsește în diamantul natural, are probabil o semnificație deosebită și se crede că acesta inițiază cristalizarea carbonului sub formă de diamant. La răcirea de la temperatură înaltă, scăderea bruscă a temperaturii poate să cauzeze formarea insulelor de nichel cubic sau de carbură de nichel, Ni_2C, sau de un alt compus de nichel.

Nu s-a putut găsi nicio urmă de grafit hexagonal sau romboedric în diamantul sintetic.

06—1—021

FIXAREA AZOTULUI DIN AER CU AJUTORUL RADIAȚIILOR NUCLEARE Prin expunerea aerului comprimat la radiațiile provenite de la uraniu-235, la temperatura de 205 °C și la presiunea de circa 10 kg/cm², se formează oxizi de azot, cu un randament de 5—15%. Pentru a putea asigura un contact cît mai intim între uraniu-235 și aer, ^{235}U fin dispersat a fost înglobat în fibra de sticlă prin care trece aerul, avînd o suprafață mare de contact.

S-a calculat că la o eficacitate de 50%, un atom de ^{235}U, sub formă de concentrat de 20%, va putea produce aproximativ 70 t azot fixat.

În cazul cînd operația va fi executată la o temperatură mai ridicată (260—315 °C), rentabilitatea procedeului va crește și mai mult, prin generarea concomitentă de abur.

Procedeul descris a fost încercat într-o instalație pilot.

06—1—022

ACȚIUNEA ANTICOROSIVĂ A BORAXULUI Boraxul este un inhibitor de coroziune foarte eficace în soluțiile apoase de etilenglicol, folosite în sistemul de răcire al motoarelor de automobil. Piesele din fier și din aliaje de aluminiu sînt ferite complet de coroziune în cazul unui adaos de circa 3% borax în lichidul de răcire.

06—1—023

PRODUCȚIA INDUSTRIALĂ A DISPROSIULUI A fost pus recent în circulație disprosiul metalic, avînd o puritate de 98—99%. Acest element din grupa pămînturilor rare este întrebuințat la construcția reactoarelor nucleare, la fabricarea aliajelor magnetice pentru instrumente electronice și pentru instalații de unde ultrascurte. 06—1—024

OBȚINEREA APEI GRELE PRIN FRACȚIONAREA HIDROGENULUI LA TEMPERATURI JOASE Hidrogenul se eliberează, mai întîi prin răcire la —250 °C de impurități și apoi se fracționează cu ajutorul unei serii de coloane, pînă la o concentrație de 90% DH. Apoi se arde acest gaz cu oxigen, obținîndu-se o apă cu un conținut de 45% apă grea.

Acest amestec se purifică prin distilare fracționată pînă la o puritate de 99,8%.

Procedeul de mai sus are un consum de energie mai mic decît procedeele cunoscute pînă în prezent și se lucrează la o presiune scăzută (10 at).

06—1—025

OBȚINEREA INDUSTRIALĂ A ZIRCONIULUI Din nisipul de zirconiu și din grafit, se obține, într-un cuptor cu arc electric, carbura de zirconiu. Aceasta se clorurează la 500—800 °C, la presiune redusă (circa 100 torr), obținîndu-se un amestec de clorură de zirconiu și de hafniu (ca impurități). Amestecul de cloruri se dizolvă în apă și se extrage cu metil-izobutil-cetonă, care conține rodanură de amoniu. Prin această extracție, hafniul este eliminat cantitativ, rămînînd în soluție clorura de zirconiu. Aceasta se transformă în sulfat de zirconiu (IV), care precipită, fiind insolubil. Sulfatul se transformă după filtrare, cu ajutorul apei amoniacale, în hidroxid de zirconiu, din care se obține, prin calcinare la 800 °C, oxidul de zirconiu. Oxidul se brichetează cu un adaos de apă, zahăr și funingine, se transformă din nou în clorură și aceasta se reduce la stare metalică cu magneziu. Amestecul rezultat de zirconiu și de clorură de magneziu se distilă la 875 °C, într-un vid de 0,5. 10^{-3} torr. După distilarea clorurii de magneziu, rămîne în vas zirconiul pur, sub formă de burete.

Clorura de zirconiu poate fi redusă, de asemenea, cu ajutorul sodiului metalic.

Nisipul de zirconiu poate fi prelucrat și prin topire cu hidroxid de sodiu, zirconatul de sodiu rezultat se transformă în azotat de zirconil și o soluție apoasă a acestuia poate fi extrasă cu fosfat de tributil, în vederea eliminării hafniului.

06—1—026

Chimie Organică

NOI COMPUȘI DIEPOXILICI S-au preparat doi compuși diepoxilici noi, și anume: dioxidul de limonen și dioxidul de diciclopentadienă. Primul este un lichid incolor, cu miros plăcut și cu p. $f._{2mm}$ = 82°C, slab solubil în apă și miscibil cu majoritatea solvenților organici. Cele două grupe epoxidice au o reactivitate diferită.

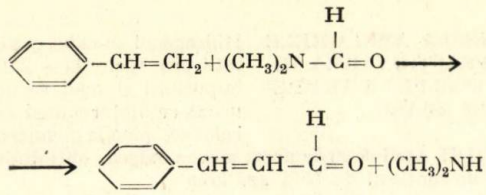
Cel de-al doilea compus este cristalin, incolor, cu p. t.= = 184°C, sublimează la o presiune de 10 cm col. Hg la 120 — — 135°C. Este insolubil în apă, slab solubil în hexan și ușor solubil în majoritatea solvenților organici și în alți compuși epoxilici. Și aici reactivitatea celor două grupe expoxilice este diferită.

Acești compuși pot fi folosiți drept componenți în rășini epoxilice sau în alte sisteme, ca diluanți, ca agenți pentru obținerea rețelelor spațiale tridimensionale la compuși macromoleculari etc.

Ei vor putea fi folosiţi, de asemenea, ca produşi intermediari la prepararea parfumurilor şi a produselor cosmetice şi farmaceutice, a adezivilor, a lubrifianţilor şi a aditivilor pentru lubrifianţi, precum şi, în general, la diverse sinteze organice.

06—2—018

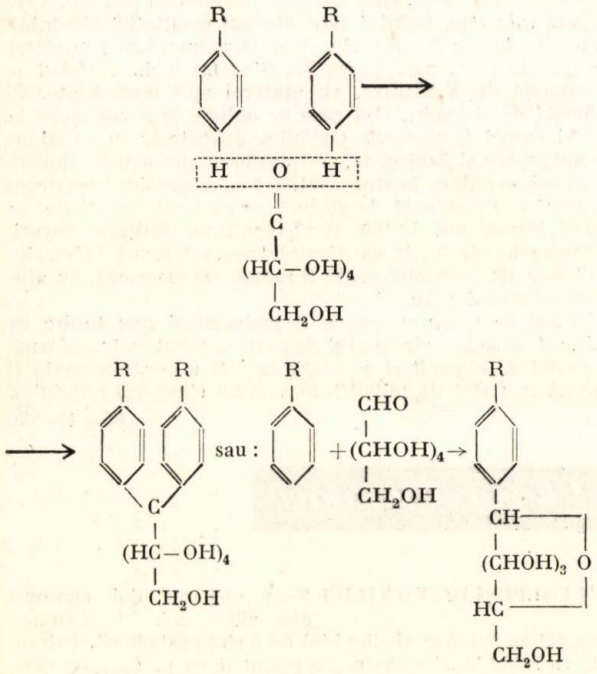
NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A ALDEHIDEI CINAMICE Dimetilformamida este un bun agent de formilare în prezenţa oxiclorurii de fosfor şi poate servi la sinteza aldehidelor. Prin formilarea stirenului se obţine aldehida cinamică :



Prin folosirea stirenilor substituiţi, se pot obţine derivaţii respectivi ai aldehidei cinamice.

06—2—019

REACŢIA HIDRAŢILOR DE CARBON CU HIDROCARBURILE AROMATICE Prin folosirea acidului fluorhidric anhidru drept catalizator, hidraţii de carbon pot fi condensaţi cu hidrocarburi aromatice, formîndu-se noi compuşi, care vor putea fi folosiţi ca detergenţi aditivi pentru uleiuri minerale, medicamente, plastifianţi, răşini etc.



Încercările au fost executate cu toluen şi celuloză, glucoză, amidon şi zaharoză, cu etilbenzen şi glucoză; cu *o*-xilen şi glucoză; cu dodecilbenzen şi celuloză; cu fenol şi amidon; cu 2, 4-dimetilfenol şi celuloză etc.

Reacţia poate fi dirijată astfel încît se pot obţine produse care conţin un nucleu aromatic sau două nuclee aromatice în molecula lor.

Reacţia are loc într-o autoclavă construită din oţel anticorosiv şi răcită cu gheaţă uscată, din cauza reacţiei puternic exoterme. După terminarea reacţiei, produsul se separă de acidul fluorhidric şi se purifică.

Este de remarcat că, în cazul cînd se întrebuinţează polizaharide pentru reacţie, acestea sînt în prealabil scindate în monomeri; de aceea, celuloza, amidonul şi glucoza reacţionează la fel.

06—2—020

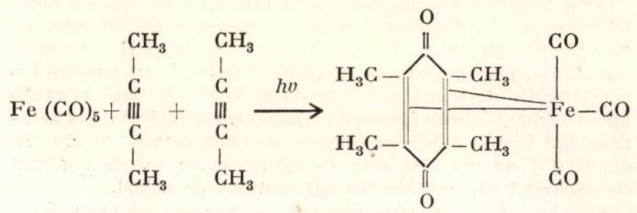
SINTEZA COMPUŞILOR ORGANICI AI STANIULUI Compuşii organici ai staniului pot fi uşor obţinuţi cu randamente bune, prin descompunerea sării duble a unei cloruri de diariliodoniu cu clorură stanoasă, prin încălzire cu praf de staniu.

De exemplu, 20 g clorură de difeniliodoniu $(C_6H_5)_2$ ICl şi 20 g clorură stanoasă, se încălzesc în 25 ml acetonă cu 10 g staniu. Se formează diclorură de difenil-staniu, care se transformă cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu 10%, în oxid de difenilstaniu (C_6H_5SnO). Se obţin 7 g, adică 76% din teoretic posibil.

În mod similar s-au obţinut: oxid de di-*p*-tolil-staniu, oxid de di-*p*-clorfenil-staniu, precum şi compuşii bromuraţi şi iodaţi respectivi, cu randamente de 39—67%.

06—2—021

O NOUĂ SINTEZĂ A NUCLEULUI BENZENIC A fost descoperită o nouă metodă de formare a nucleului benzenic, respectiv o nouă metodă de preparare a chinonelor, prin iradierea cu raze solare a dimetilacetilenei în prezenţa pentacarbonilului de fier. Se formează tetrametil-benzochinon (durochinon), sub forma complexului cu tricarbonil de fier:

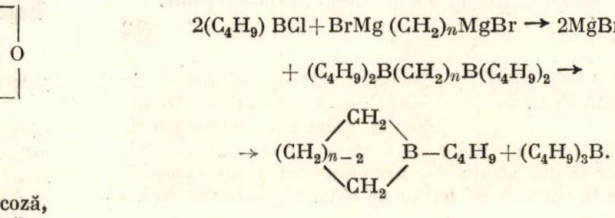


Sub acţiunea oxigenului din aer, partea tricarbonilică a complexului se oxidează şi se formează durochinonă, cu randamente bune. Nuclee benzenice cu carbon marcat radioactiv, în poziţia 1,4 pot fi obţinute, dacă se întrebuinţează pentacarbonil de fier radioactiv.

În mod similar se pot obţine durochinonă cu ajutorul ciclopentadienil-cobaltului.

06—2—022

O NOUĂ CLASĂ DE COMPUŞI ORGANICI AI BORULUI Au fost izolaţi compuşi ciclici organici cu un atom de bor în heterociclu. Aceştia sînt 1-*n*-butil-borociclopentan şi 1-*n*-butil-borociclohexan. Formarea heterociclelor are loc prin reacţia di-*n*-butil-clorboraniului cu dibromura de tetrametilen sau pentametilen-dimagneziu, în două faze, conform schemei:



06—2—023

ACIZI DISULFINICI ORGANICI A fost sintetizat primul acid disulfinic alifatic stabil, acidul 1,4-butan-disulfinic, $HO_2S\text{-}CH_2CH_2CH_2 - SO_2H$, prin reducerea clorurii de disulfonil respective cu sulfit de sodiu. Prin recristalizare din apă se obţine compusul pur, cu p.t. = 124 — 125°C, cu un randament de 60%. Acest compus este complet stabil şi va putea servi la diverse sinteze, avînd o reactivitate similară

cu acizii aril-sulfinici. Ei pot fi transformaţi prin reducere, în mercaptane.

Acizii 1,3-propan şi 1,5-pentan-disulfinici nu au putut fi izolaţi ca atare, ci numai sub formă de săruri de zinc. Acizii 1,6-hexan şi 1,10-decan-disulfinici au fost obţinuţi în stare liberă, însă aceştia nu sînt atît de stabili ca acidul 1,4-butandisulfinic.

06—2—024

Chimie Analitică

DETERMINAREA URMELOR DE SELENIU ÎN ACID SULFURIC Urmele de seleniu tetravalent în acid sulfuric sau în probe care conţin sulfaţi, pot fi determinate spectrofotometric cu ajutorul 3,3'-diamino-benzidinei. Efectul nefavorabil al ionului sulfat asupra reacţiei poate fi eliminat prin adăugarea unui exces mare de clorură de amoniu, înaintea developării coloraţiei. Complexul de 3, 3'-diamino-benzidină, colorat în galben intens (un piazselenol), se extrage cu toluen şi se măsoară la 420 mμ. Metoda descrisă este foarte sensibilă, o cantitate de 5μ g seleniu într-un gram acid sulfuric poate fi încă determinată.

06—3—013

O NOUĂ SUBSTANŢĂ ETALON PENTRU TITRĂRI ALCALIMETRICE Se propune folosirea ca etalon pentru titrările alcalimetrice a hidrogen-diglicolatului de sodiu, care se poate obţine prin neutralizarea pe jumătate a acidului diglicolic. Acest compus este de preferat faţă de hidrogen-ftalatul de potasiu, fiind mai uşor de purificat şi uscat şi fiind mai acid. Hidrogen-diglicolatul de sodiu este solubil în apă, foarte stabil la aer şi poate fi uscat complet la 120°C, în două ore. El are o greutate de echivalent ridicată şi poate fi uşor purificat prin două recristalizări din apă, obţinîndu-se un produs cu cel mult 0,05% impurităţi.

06—3—014

DETERMINAREA NITRILILOR ALIFATICI Nitrilii alifatici simpli pot fi determinaţi prin reacţia lor cu apă oxigenată alcalină. La evaporarea soluţiei, nitrilul este saponificat complet şi se formează sarea acidului alifatic corespunzător. Drept alcali se întrebuinţează hidroxid de potasiu. În reacţie se consumă o moleculă de hidroxid de potasiu la o moleculă nitril. Excesul de alcali se retitrează cu acid sulfuric şi din alcalii consumaţi se calculează cantitatea de nitril. Prezenţa compuşilor care pot forma prin oxidare acizi, ca de exemplu acetaldehida, formaldehida etc. deranjează determinarea.

06—3—015

DETERMINAREA BISMUTULUI Bismutul poate fi determinat cantitativ, gravimetric, în prezenţa unor metale, prin reducere cu acid hipofosforic, uscare şi cîntărire. Clorurile şi nitraţii se distrug, în prealabil, printr-un tratament cu acid percloric. Prezenţa substanţelor care pot oxida acidul hipofosforic trebuie să fie evitată. Efectul oxidant al sărurilor de fier, de mangan şi de crom, eventual prezente, poate fi anhilat prin reducere cu acid sulfuros, înaintea adăugării acidului hipofosforos.

06—3—016

DETERMINAREA TORIULUI A fost elaborată o nouă metodă combinată pentru determinarea toriului. Toriul este întîi separat cu ajutorul unor schimbători de ioni şi apoi determinat spectrofotometric cu ajutorul sării disodice a acidului 2-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo)-benzenarsonic (torin).

La separare, cationii, care pot deranja determinarea, sînt eliminaţi prin adsorbţia complecşilor cloruraţi într-o soluţie 9 molară de acid clorhidric, cu ajutorul răşinii Dowex 1. O separare mai complicată poate fi executată prin adsorbţia cationilor cu ajutorul răşinii Amberlite IR-120, eluarea majorităţii cationilor cu acid clorhidric bimolar şi recuperarea toriului prin eluare cu acid sulfuric trimolar.

La spectrofotometrare, soluţia cu un conţinut de 0,2—2,0 mg toriu/100 ml a fost conformă legii Beer-Lambert, la lungime de undă de 547 mμ. Coloraţia a fost stabilă timp de cel puţin 24 ore.

06—3—017

Macromolecule

METODĂ DE VULCANIZARE RAPIDĂ A fost elaborată o nouă metodă de vulcanizare pentru articole de cauciuc, obţinute prin extrusiune, ca de exemplu tuburi, furtunuri, cabluri etc. În loc de vulcanizarea continuă în abur, se întrebuinţează băi de metal topit sau de lichide organice sau siliconice, încălzite. Prin acest procedeu, timpul de vulcanizare a fost redus la 20 s, iar costul se micşorează cu 25%. Spaţiul ocupat de noua instalaţie este mult mai mic decît cel necesar pentru aparatele de vulcanizare continuă cu abur, care au o lungime de circa 60 m.

Cauciucurile rezistente la ulei, ca de exemplu neopren-ul, pot fi vulcanizate în uleiuri minerale ieftine, cu o temperatură de inflamare înaltă. Uleiurile siliconice stabile la temperaturi mari sînt foarte adecvate, trebuie însă să fie recuperate, din cauza costului ridicat. Un aliaj eutectic bismut-staniu cu 58% Bi şi 42% Sn este un mediu de vulcanizare universal utilizabil. Pentru tuburile moi, cu pereţi subţiri, baia de ulei este de preferat.

La executarea vulcanizării, cauciucul extrus trece printr-un rezervor de talc şi apoi intră în baia de metal lichid. Produsul vulcanizat iese din baie curat şi gata pentru ambalare. În cazul întrebuinţării unei băi de ulei, produsul de vulcanizat nu trece în prealabil prin talc, însă este tratat cu un solvent sau cu o soluţie de detergent, după trecerea băii, pentru eliminarea stratului de ulei.

Temperatura băilor variază între 200 şi 320°C. Viteza de trecere a produsului extrus prin baia de vulcanizare este pînă la 18 m/min; se crede însă că se va lucra în viitor cu viteze de pînă la 30 m/min.

Activatorii de vulcanizare cei mai adecvaţi pentru acest procedeu sînt compuşii pe bază de tiouree şi aldehid-aminele.

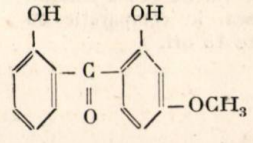
Pentru evitarea porozităţii nu se întrebuinţează plastifianţi sau alţi aditivi care pot volatiliza la temperaturi înalte.

06—4—09

APĂRAREA MASELOR PLASTICE CONTRA RAZELOR ULTRAVIOLETE Este binecunoscut că razele ultraviolete au un efect distrugător asupra maselor plastice. Acest efect poate fi micşorat prin adăugare de combinaţii organice, care absorb aceste raze. Efectul inhibitorului de degradare poate fi apreciat prin comparaţia gradului de decolorare sau îngălbenire, în prezenţa unor cantităţi anumite de inhibitor.

Recent s-a dovedit că anumiţi derivaţi ai benzofenonei sînt stabilizatori foarte eficaci, care, în cantităţi de 0,01%, asigură o protecţie foarte bună a maselor plastice contra efectului nociv al razelor ultraviolete.

Compuşii 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenonă şi 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenonă:



sînt cei mai eficaci. Ei pot fi folosiţi ca stabilizatori pentru metacrilaţi, răşini poliesterice, polimeri polivinilici, stirenici, pentru polietilenă şi pentru diverse vopsele şi lacuri.

06—4—010

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

Prin oxidarea în condiţiile uzuale folosite pînă acum în tehnica mondială a hidrocarburilor gazoase, se obţineau, în afară de mici cantităţi de produse utile, cantităţi importante de oxid şi bioxid de carbon, precum şi de apă, care sînt îndeajuns de greu de înlăturat.

Cercetătorii Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. au pus la punct recent un foarte interesant procedeu nou, cu importante avantaje economice, în care oxidarea hidrocarburilor se face în apropierea punctului critic. Astfel, în cazul oxidării butanului, oxidarea decurge în apropierea constantelor critice, adică la presiuni în apropiere de 36 at şi la temperaturi în apropiere de 153°C. Procedeul se bazează pe principiul stimulării lente a reacţiilor înlănţuite în condiţiile date. Pentru îmbunătăţirea randamentelor înainte de începerea reacţiei care decurge într-un reactor confecţionat din oţel inoxidabil, în butanul lichefiat se suflă ozon sau bioxid de azot. Prin oxidarea butanului în aceste condiţii, se obţin în principal acid acetic şi metiletilcetonă cu un randament total de 50% pentru amîndouă produsele, faţă de cantitatea de butan supusă oxidării.

*

Pentru dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte chimice în proporţiile prevăzute de-a lungul septenalului, o dezvoltare importantă va căpăta industria acidului sulfuric, pentru care Uniunea Sovietică deţine considerabile zăcăminte de sulf, pirite şi sulfuri de metale neferoase. În anul 1960, 79% din producţia de acid sulfuric va fi asigurată de pirite, 13% de gazele rezultate din prăjirea minereurilor de metale neferoase şi 8% de către sulf. În perspectivă se va extinde folosirea sulfului şi a gazelor provenite din prăjirea minereurilor sulfuroase, Uniunea Sovietică valorificînd şi acum integral tot sulful rezultat ca bioxid de sulf din uzinele de prelucrare a minereurilor de zinc, plumb, cupru, stibiu etc.

În ceea ce priveşte zăcămintele de sulf sub orice formă, Uniunea Sovietică deţine cele mai mari rezerve mondiale. Astfel, numai în bazinul Donetului, zăcămintele de pirită reprezintă peste două milioane de tone, iar în Ucraina s-au descoperit noi zăcăminte de sulf care se găsesc la mică adîncime şi a căror grosime depăşeşte 10 m. Producţia de sulf a Uniunii Sovietice a crescut, în comparaţie cu anul 1938, de peste 15 ori.

*

Cu ajutorul unui nou tip de cauciuc sintetic realizat de către Institutul de cercetări din Azerbaidjan, tehnicienii sovietici din Baku au reuşit să pună la punct fabricarea unei anvelope de automobil care va dura atît timp cît durează şi automobilul, prelungind astfel foarte mult durata de utilizare a anvelopelor şi mărind rezistenţa lor la uzură.

*

Ştiri din R. P. Ungară

In cadrul planului trienal de dezvoltare economică a Republicii Populare Ungare, se prevede construirea de numeroase noi uzine chimice, printre care menţionăm o uzină de superfosfaţi, o uzină de DDT care va asigura încă din acest an o producţie de 500 t, precum şi o uzină de caprolactamă, care în cursul celui de-al doilea semestru al acestui an va asigura 80 t, urmînd ca pînă în anul 1960 să dispună de o capacitate de producţie de 300 t. În acest an se construieşte, de asemenea, o instalaţie pentru fabricarea policlorurii de vinil cu o capacitate de producţie de 300 t.

Producţia de îngrăşăminte chimice cunoaşte, de asemenea, o mare dezvoltare, între anii 1956—1960, această producţie urmînd să crească de 7 ori. Noua fabrică de acid sulfuric şi superfosfaţi de la Szolnoc îşi va dubla capacitatea de producţie cu ajutorul utilajelor puse la dispoziţie de către Uniunea Sovietică. Pentru reducerea consumului de acid sulfuric în fabricarea îngrăşămintelor fosfatice, în R. P. Ungară s-a dezvoltat producţia de Nitrofos, un îngrăşămînt complex N-P, care se obţine prin atacul rocilor fosfatice cu acid azotic.

*

Printre ramurile industriei chimice care vor cunoaşte cei mai mari indici de creştere, se află şi industria de medicamente pentru care s-au acordat mari investiţii suplimentare în vederea accelerării ritmului de amenajare şi de punere la punct a instalaţiilor prevăzute să mărească producţia de medicamente destinate exportului.

Pe piaţa internaţională s-au lansat în ultimul timp mai multe antibiotice fabricate după brevete şi procedee ungare, iar „Degranolul" se bucură de un renume mondial, datorită viului interes pe care l-a trezit în cadrul Congresului medical ţinut în cursul anului trecut la Londra. Acest produs se exportă acum în Anglia, în ţările nordice, în ţările Americii şi ale Africii.

*

R. P. Ungară deţine importante zăcăminte de bentonită, a cărei calitate concurează cu cele mai superioare bentonite străine. Proprietăţile acestui material au permis tehnicienilor unguri să pună la punct un procedeu de etanşare a fundaţiilor şi a construcţiilor subterane. Astfel, în cazul unui tunel în care a pătruns o puternică pînză de apă şi care nu a putut fi oprită prin injectare de ciment, injectarea cu bentonită a oprit total infiltraţiile.

***

Evoluţia producţiei mondiale de azot

In anul 1957—1958, producţia mondială de azot a atins 10,3 milioane tone, din care circa 16% a fost folosit în scopuri industriale, restul de 84% fiind folosit ca îngrăşăminte pentru agricultură. Indicii cei mai mari de creştere ai producţiei au apărut în ultimul timp în ţările lagărului socialist, unde s-au construit noi unităţi de mare capacitate pentru producţia de îngrăşăminte azotoase, în vederea sporirii continue a producţiei agricole.

Spre deosebire de acestea, în ţările din vestul Europei şi în Statele Unite nu se întrevede nici o creştere a capacităţii de producţie pentru îngrăşămintele azotoase, deoarece o serie de ţări din Asia şi Africa, recent eliberate de colonialism, cum sînt Egiptul şi India care pînă acum importau aceste îngrăşăminte, au început să-şi construiască uzine proprii. Acesta a dus la situaţia ca, chiar din cursul anului trecut, capacităţile de producţie ale ţărilor capitaliste din vest să nu fie integral utilizate. Astfel, după raportul semestrial întocmit la începutul acestui an în Anglia, uzinele producătoare de îngrăşăminte azotoase din S.U.A. nu au lucrat în ultimul timp decît cu aproximativ 75% din capacitatea lor de producţie, iar cele din R. F. G., Franţa, Belgia şi Italia, cu circa 80% din capacitatea lor de producţie.

Pe continente, evoluţia producţiei de îngrăşăminte azotoase în anii 1956—1957 şi 1957—1958, exprimată în mii tone N, a fost următoarea:

	1956—1957	1957—1958
Europa	4 851	5 405
America	3 210	3 525
Asia	1 097	1 289
Africa	75	75
Australia	22	24
Total	9 255	10 318

Dinamica producţiei de îngrăşăminte azotoase în ultimii doi ani, exprimată în mii tone azot, a fost următoarea în cîteva ţări europene:

	1956—1957	1957—1958
U.R.S.S.	710	750
R. Cehoslovacă	74	82
R. P. Ungară	18	20
R. P. Polonă	180	210
R. P. F. Iugoslavia	12	22
R. D. Germană	325	330
Portugalia	24	20
Spania	49	52
Elveţia	23	24
Austria	135	159
Finlanda	22	33
Suedia	33	45
Norvegia	231	236
Olanda	330	400
Italia	420	475
Belgia şi Luxemburg	225	260
R. F. Germană	1 065	1 220
Franţa şi colonii	488	550
Anglia	455	465

În ceea ce privește producția mondială de azot pe sortimente, aceasta a evoluat în mii tone, după cum urmează:

	1956–1957	1957–1958
Sulfat de amoniu	2 722	2 934
Cianamidă	334	330
Azotat de sodiu	216	247
Azotat de calciu	357	358
Azotat de amoniu folosit ca îngrășământ	879	1 027
Azotat de calciu amonizat	1 269	1 466
Amoniac și soluții amoniacale utilizate direct sau indirect ca îngrășământ	1 071	1 095
Uree folosită ca îngrășământ	342	406
Alte forme de compuși azotați	2 082	2 477

Dezvoltarea industriei îngrășămintelor chimice în R. P. Chineză

În vechea Chină, industria de îngrășăminte chimice a fost foarte puțin dezvoltată. Pînă la eliberare, China dispunea de numai două uzine de îngrășăminte, care chiar în anul de producție record — 1941 — nu au produs decît 227 000 t. După eliberare, industria de îngrășăminte chimice, ca și de altfel toate celelalte ramuri industriale, a fost refăcută în scurt timp și a început să se dezvolte rapid. În anii primului plan cincinal, s-au construit uzina chimică de la Dalni și uzina chimică de la Nankin, patru mari uzine de îngrășăminte azotoase și cîteva uzine de îngrășăminte fosfatice. Una din aceste uzine este uzina de îngrășăminte azotoase de la Tzilin, construită cu ajutorul Uniunii Sovietice și dată în exploatare în 1957. Capacitatea anuală de producție a acesteia depășește cu o treime întreaga producție de îngrășăminte chimice a Chinei din anul 1941, an record din acest punct de vedere.

Prin reconstruire, vechile uzine și-au mărit capacitatea de producție și și-au schimbat complet înfățișarea. Astfel, de pildă, la uzina chimică de la Dalni, producția zilnică de sulfat de amoniu a crescut de la 500 t la 1 100 t începînd cu anul 1957, contribuind astfel la atingerea unei producții totale de îngrășăminte chimice de 800 000 t în 1957, ceea ce reprezintă o creștere de 3,5 ori față de anul 1941 și de 4,1 ori față de anul 1952.

Dar, pentru o țară cu un teritoriu atît de vast și cu o populație atît de numeroasă cum este China, nivelul actual al producției de îngrășăminte chimice este încă scăzut față de nevoile mereu crescînde ale conomiei naționale. De aceea, în cursul celui de-al doilea plan cincinal, industria de îngrășăminte chimice a Chinei se va dezvolta într-un ritm extrem de rapid, sporindu-și de zece ori capacitatea de producție.

Avînd o populație atît de numeroasă, China dispune totuși de o suprafață relativ restrînsă de pămînturi arabile. În momentul de față suprafața totală a pămînturilor arabile ale Chinei reprezintă 112 milioane hectare, ceea ce revine la numai 0,18 ha pe cap de locuitor, cu mult mai puțin decît în Uniunea Sovietică, unde fiecărui locuitor îi revine, în medie, 1,27 ha suprafață arabilă. De aceea, în lupta pentru sporirea producției agricole, sporirea recoltei culturilor agricole reprezintă o deosebită importanță. Pentru sporirea necontenită a producției agricole la hectar, sporirea continuă a producției îngrășămintelor chimice constituie una din măsurile cele mai de seamă pe care industria R. P. Chineză le-a luat cu scopul de a acorda sprijin agriculturii. În prezent, în China, suprafața cultivată cu cereale este de circa 86,7 milioane hectare, iar cea cultivată cu bumbac, 6 milioane hectare.

Dacă cantitatea medie a îngrășămintelor chimice aplicată va spori de la 10,5 kg/ha (1,4 tzimi/mu) cît se folosește acum, la 150 kg/ha (20 tzimi/mu), recolta anuală a cerealelor va spori cu peste 40 000 000 t, iar cea a bumbacului brut cu peste 800 000 t, folosind aceeași suprafață agricolă. Un astfel de spor de producție agricolă echivalează cu o cincime din recolta tuturor culturilor de cereale și cu a șasea parte a recoltei de bumbac, obținută în China în anul 1957.

Pentru realizarea acestui necesar mare de îngrășăminte chimice care, pe baza indicilor de mai sus, este de circa 16 800 000 t, R. P. Chineză dispune de importante zăcăminte de fosfați, calcar, pirită, gaze naturale, cărbuni etc. Potrivit datelor culese prin explorările geologice, rezervele de cărbune ale Chinei, răspîndite în mai mult de jumătate din numărul total al județelor Chinei, se apreciază la 1 500 miliarde tone. Zăcămintele de fosfați și de alte materii prime necesare fabricării îngrășămintelor chimice sînt, de asemenea, suficiente pentru a satisface nevoile dezvoltării industriei îngrășămintelor chimice în cel de-al doilea plan cincinal.

Cu ajutorul Uniunii Sovietice și al altor țări din lagărul socialist, cadrele de proiectanți ai industriei de îngrășăminte chimice din R. P. Chineză au sporit de peste 10 ori. În paralel, s-a dezvoltat și industria metalurgică și industria constructoare de mașini, fapt care permite ca utilajele principale necesare industriei de îngrășăminte chimice să poată fi produse în China. Astfel, pentru industria amoniacului, coloanele pentru sinteză sub presiune înaltă, compresoarele de înaltă presiune, precum și restul utilajelor, pot fi fabricate în China. În ceea ce privește industria îngrășămintelor fosfatice, dezvoltarea ei este asigurată prin confecționarea tuturor utilajelor în interiorul țării, industria constructoare de utilaje chimice a R. P. Chineză dezvoltată în ultimii ani, reușind să construiască și să utileze acum uzine de mare complexitate, care să corespundă din punct de vedere al indicilor tehnico-economici la nivelul tehnicii mondiale. Toate aceste realizări obținute în anii primului cincinal au asigurat condițiile de bază necesare dezvoltării ample ce îi revine industriei de îngrășăminte chimice în cursul celui de-al doilea plan cincinal.

În anul 1958, Institutul de proiectări al îngrășămintelor azotoase de pe lîngă Ministerul Industriei Chimice din R. P. Chineză a elaborat un proiect tip pentru o uzină județeană de îngrășăminte chimice cu o capacitate de producție de 8 000 t/an. Pentru construirea unei astfel de uzine care implică și o centrală electrică de 750 kW, sînt necesare investiții în valoare de 2 700 000 iuani. Pentru a ne face o idee mai precisă de cea ce reprezintă această sumă pentru un județ a cărui populație este în medie de 200 000 locuitori, trebuie să arătăm că investiția poate fi acoperită dacă fiecare locuitor ar contribui în cursul unui cincinal cu circa 13,5 iuani. Județul poate construi o asemenea uzină din fonduri proprii în numai 6–8 luni, fără să apeleze la ajutorul statului.

În R. P. Chineză se vor construi în paralel cu uzinele de îngrășăminte de mare capacitate și uzine de îngrășăminte de proporții mici, care vor împînzi întregul teritoriu. R. P. Chineză dispune de peste două mii de județe și dacă fiecare din ele va înființa cîte o uzină de îngrășăminte chimice, producția lor globală va fi de 20 milioane tone pe an.

O altă măsură importantă îndreptată spre o amplă creștere a producției de îngrășăminte chimice într-un termen cît se poate de scurt, în paralel cu construirea uzinelor moderne de îngrășăminte chimice, este folosirea largă a metodelor simple, meșteșugărești, populare, de producție a îngrășămintelor.

Astfel, în județul Fantze din provincia Siciuan, în anul 1958 s-au înființat întreprinderi de îngrășăminte chimice de proporții mici aproape în fiecare comună și cooperativă agricolă, întreprinderi ce au produs în anul trecut circa 10 000 t îngrășăminte chimice. În întreaga provincie Siciuan s-au produs în anul 1958, folosind aceste mijloace, aproximativ un milion de tone de îngrășăminte chimice, ceea ce reprezintă un spor de 200 000 t față de întreaga producție a Chinei din 1957.

O dată cu ridicarea continuă a nivelului tehnic s-a accelerat din ce în ce mai mult și ritmul de construcție al uzinelor de îngrășăminte chimice. Astfel, în timp ce în primul plan cincinal, pentru construirea unei uzine de îngrășăminte azotoase cu o capacitate anuală de 50 000 t, erau necesari doi ani și jumătate de la începutul lucrărilor pînă la punerea în funcțiune a întreprinderii, acum este necesar numai un an și jumătate. În paralel cu scurtarea timpului de construcție, s-au redus sințitor și investițiile, în cazul exemplului menționat, costul uzinei scăzînd de la 130 milioane iuani la 60 milioane iuani.

În ceea ce privește lucrările de construcție a primei uzine model de categorie județeană pentru îngrășăminte chimice, care a fost pusă în funcțiune în anul trecut la Sanghai, cu o capacitate de producție de 8 000 t/an îngrășăminte azotoase, acestea trebuiau să dureze, potrivit planului, 5–6 luni. Construc-

torii chinezi, depășind cu cutezanță normele, efectuînd concomintent lucrări de proiectare și de construcție, au construit această uzină în circa 50 de zile, fapt ce constituie un exemplu demn de urmat.

Pentru a învinge greutățile inerente ce apar în dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice din R. P. Chineză, s-a recurs la o serie de măsuri concrete, printre care menționăm: folosirea pe scară cît mai largă a proiectelor tip, utilizarea de materiale și utilaje standardizate sau tipizate, mobilizarea unui număr cît mai mare de specialiști, atît pentru problemele de cercetări, cît și pentru problemele de producție, precum și mărirea numărului de cadre școlarizate la diferite nivele, prin crearea unui mare număr de școli speciale de chimie și a facultăților de chimie în cadrul universităților.

În anul 1958, s-au desfășurat lucrări importante pentru extinderea mai departe a uzinelor mari de îngrășăminte chimice de subordonare centrală, ca: Uzina de îngrășăminte azotoase Tzilin, Uzina chimică Nankin, Uzina chimică Dalni și altele. În plin avînt sînt lucrările de construcție ale marilor uzine moderne de îngrășăminte chimice din Lanciu, Sîciuan și Taiiuan.

Particularitatea cea mai importantă a dezvoltării industriei de îngrășăminte chimice în perioada celui de-al doilea plan cincinal constă în dezvoltarea cu precădere a întreprinderilor mici și mijlocii de subordonare centrală. Din acest motiv, în ultimul an al cincinalului, 1962, 80% din întreaga producție de îngrășăminte chimice a R. P. Chineze va fi asigurată de întreprinderile locale, mijlocii și mici.

Pentru asigurarea creșterii producției de îngrășăminte chimice în cursul acestui cincinal, respectiv pentru construirea uzinelor noi în ritmul accelerat și spectaculos realizat, uzinele construcției de mașini ale R. P. Chineze, uzinele construcției de mașini locale din provinciile Liaonin, Heiluntzian, Hăbăi, precum și Sanghai și Pekin, produc mașini și utilaje pentru industriile de îngrășăminte chimice. Pentru asigurarea construcției uzinelor de îngrășăminte, au fost trimiși pe șantiere un mare număr de tehnicieni aparținînd uzinelor metalurgice și întreprinderilor din industria ușoară, din mai multe provincii, orașe și județe. Institutul de proiectări al îngrășămintelor azotoase de pe lîngă Ministerul Industriei Chimice al R. P. Chineze a elaborat 28 de proiecte tip pentru uzine locale mijlocii și mici, de îngrășăminte chimice, care au și început să fie aplicate.

Toate aceste măsuri vor permite lucrătorilor din industria chimică chineză să depășească pînă la sfîrșitul celui de-al doilea plan cincinal – anul 1962 — Anglia, în ceea ce privește producția de îngrășăminte chimice.

*

Știri din R. P. Bulgaria

Planul de dezvoltare a economiei naționale a Republicii Populare Bulgare acordă o prioritate deosebită industriei chimice, și în special acidului sulfuric, a cărui producție trebuie să atingă în anul 1962, 290 000 tone. Pentru realizarea acestei producții, se va dezvolta exploatarea zăcămintelor de minereuri de metale neferoase; astfel, în anul 1962, producția de minereuri de zinc și de plumb va atinge 3 milioane de tone, iar cea de minereuri de cupru, un milion de tone.

Uzina de acid sulfuric pusă în funcțiune în cursul primului semestru al anului 1958 la Combinatul Chimic Stalin din Dimitrovgrad și-a mărit capacitatea de producție cu 50%, iar uzina de superfosfat din aceeași regiune, care a intrat în producție în anul 1957, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, își mărește capacitatea de producție la 400 000 t/an pînă în anul 1962.

***

Știri din R. P. Polonă

În conformitate cu planul de dezvoltare economică pe șapte ani (1958—1965), producția industriei chimice poloneze trebuie să crească la sfîrșitul acestui interval de peste două ori. Această creștere este asigurată în proporție de 70% prin acordarea de noi investiții și în proporție de 30% prin creșterea productivității muncii.

În perioada 1960—1965, conform planului, se vor construi peste 20 de mari uzine noi și peste 230 de secții noi de fabricație în cadrul uzinelor existente.

În industria anorganică, sarcinile de plan prevăd că, pînă în anul 1965, pentru jumătate din producția de acid sulfuric să se asigure o producție de sulf indigenă, iar în ceea ce privește producția amoniacului prin sinteza la gaze naturale, trebuie să atingă o producție zilnică de 850 tone.

Pentru principalele produse chimice, producția din anul 1965 trebuie să atingă următoarele valori, în tone:

acid sulfuric	1 000 000
carbonat de sodiu	880 000
îngrășăminte azotoase (N)	480 000
îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	360 000
mase plastice	170 000
fibre chimice	116 000
din care:	
fibre sintetice	32 000
cauciuc sintetic	50 000

Din cele 32 000 tone de fibre sintetice ce se vor produce în anul 1965, 10 000 tone vor fi de tip poliamidic. În ceea ce privește producția de agenți de spălare, în anul 1965 20% din aceasta va fi asigurată din produse de sinteză.

Din cele 170 000 t de mase plastice, 58 000 tone vor fi acoperite de policlorura de vinil, iar restul de alte tipuri de produse al căror sortiment va crește pentru a acoperi nevoile industriei și ale producției bunurilor de consum.

În domeniul producției de medicamente, va spori atît producția de antibiotice și de vitamine, cît și cea de medicamente de sinteză, lărgind astfel posibilitățile de export ale acestor produse, pentru care Republica Populară Polonă a cîștigat un renume pe piața internațională.

În planul de dezvoltare a industriei chimice poloneze se prevăd sarcini concrete pentru reducerea prețului de cost al materiilor prime, pentru îmbunătățirea tehnologiei de fabricație și pentru mecanizarea și automatizarea producției, în vederea reducerii prețului de cost al produselor finite.

***

Dezvoltarea industriei chimice în țările socialiste

În comparație cu principalele țări capitaliste, industria chimică din țările lagărului socialist a marcat, în ultimul deceniu, importante succese. Astfel, considerînd producția chimică din fiecare țară în anul 1950 = 100, în anul 1956 s-au atins următorii indici de creștere:

Țări socialiste	
U.R.S.S.	256
R. P. Bulgaria	478
R. P. Ungară	212
R. D. Germană	206
R. P. Polonă	291
R. Cehoslovacă	240
Țări capitaliste	
S.U.A.	146
Anglia	146
Franța	159
R. F. Germană	197

Pentru anii care urmează, planurile de dezvoltare economică a țărilor lagărului socialist prevăd o dezvoltare cu precădere a industriei chimice pentru ridicarea necontenită a nivelului de trai al oamenilor. Aceste planuri, care prevăd în general, în următorii șapte ani, indici de creștere mult mai mari decît cei realizați pînă acum, se bazează pe valorificarea complexă a importantelor baze de materii prime descoperite în ultimii ani în țările respective, pe dezvoltarea unei puternice industrii siderurgice și constructoare de mașini, apte să utileze noile uzine cu instalații dintre cele mai moderne și pe pregătirea și formarea unor cadre superioare și medii capabile să conducă noile uzine ce se vor construi. Exemplul Uniunii Sovietice, care va spori producția de mase plastice de 8 ori în cursul septenalului, al Republicii Democrate Germane, care va spori de 3 ori producția de fibre sintetice în numai cinci ani (1960—1965), al R. P. Polone, care va spori producția întregii industrii chimice în cursul septenalului de peste două ori — și al Republicii Populare Chineze, în care producția de îngrășăminte chimice va spori de 10 ori pînă în anul 1962, constituie cîteva exemple de perspectivele de care se bucură industria chimică în țările lagărului socialist. Dintre toate ramurile chimiei, dezvoltarea cea mai mare o va cunoaște industria materialelor sintetice organice și în special a acelora destinate producției bunurilor de consum. Pentru dezvoltarea acestei industrii, industria chimică se orientează din ce în ce mai mult spre valorificarea resurselor descoperite în ultimii ani, de petrol și gaze naturale care se găsesc în rezerve din ce în ce mai mari în aproape toate țările lagărului socialist.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

81. **Glicerina** (*urmare din nr. 5*)

$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$

Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă de glicerină de 99% sînt următoarele:

Alcool alilic	710 kg
Clor	438 kg
Hidroxid de sodiu	450 kg
Carbonat de sodiu	45 kg

d) Din propilenă prin faza clorură de alil. Propilena, obţinută ca subprodus în procesele de cracare ale fracţiunilor petrolifere grele, este clorurată la temperaturi înalte cu formare de clorură de alil, care este transformată în diclorhidrină cu ajutorul acidului hipocloros. Diclorhidrina este trecută cu ajutorul hidroxidului de calciu în epiclorhidrină care, prin hidroliză cu o soluţie apoasă alcalină, formează glicerina. Propilena uscată este preîncălzită la 400°C şi amestecată cu clor în proporţie molară de 4:1 propilenă-clor. Acest amestec este trecut printr-un reactor cu funcţionare continuă la presiunea de o atmosferă, timpul de şedere al gazelor în zona de reacţie fiind 2—3 secunde. *Randamentul* de utilizare al clorului este de 99%. Instalaţiile obişnuite funcţionează în mod alternativ cu două reactoare, datorită necesităţii curăţirii cărbunelui ce se depune, de două ori pe lună. Din cantitatea de clor folosită, 80% se găseşte după adiţie sub formă de clorură de alil, iar restul sub formă de clor-propene, dicloruri şi tricloruri, din care, 1,2- şi 1,3-diclorpropenele ocupă ponderea cea mai mare.

Produsele rezultate din reacţie sînt trecute printr-un răcitor şi apoi printr-o coloană de fracţionare în care excesul de propilenă nereacţionată şi acidul clorhidric rezultat sînt separate de clorurile organice. Acidul clorhidric este absorbit în apă şi valorificat ca soluţie de 33%, iar propilena, spălată cu o soluţie de hidroxid de sodiu şi uscată, este comprimată pentru a fi reintrodusă în circuit. Clorura de alil brută rezultată este supusă unei noi redestilări în 2 coloane succesive. Din prima coloană se separă sub formă de vapori fracţiunile uşoare — în majoritate 2-clorpropenă şi urme de propilenă, iar clorura de alil trece în a doua coloană de unde se separă restul impurităţilor. *Randamentul* în clorură de alil faţă de propilenă este de 85%.

Clorura de alil astfel obţinută este tratată cu acid hipocloros format prin contactul aburului cu apa într-un turn cu umplutură în care clorul circulă în contracurent cu un amestec de apă şi clorură de alil, în care proporţia de clorură de alil este redusă la un minimum, deoarece în reacţii care au loc în faza apoasă posibilităţile obţinerii de produse secundare sînt mult reduse. Temperatura de reacţie este între 30 şi 38°C. Produsele rezultate din reacţie sînt trimise la un separator din care faza apoasă este recircuitată în turnul de clorurare, iar faza neapoasă, conţinînd în principal diclorhidrina, este trimisă într-un alt reactor în care, cu ajutorul laptelui de var la temperatura de 60°C, este trecută în epiclorhidrină. Epiclorhidrina este scoasă din masa de reacţie prin antrenare cu vapori de apă, ca azeotrop.

Din epiclorhidrină, glicerina se obţine prin hidroliză cu o soluţie de hidroxid de sodiu 10% într-un vas de reacţie cu agitator, la 150°C, durata reacţiei fiind de 30 de minute. Glicerina diluată obţinută, conţinînd şi clorura de sodiu, este purificată şi concentrată prin evaporare şi distilare sub vid.

Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă de glicerină 99% pornind direct de la etilenă sînt următoarele:

Propilenă	570 kg
Clor	1 820 kg
Hidroxid de sodiu	410 kg
Hidroxid de calciu	410 kg

e) Din propilenă prin acroleină. Propilena este trecută în acroleină prin oxidare în fază de vapori în prezenţă de oxid de cupru drept catalizator pe suport, la 350°C şi 2 at. Timpul de contact al amestecului de gaze cu catalizatorul este de 0,8 secunde, iar proporţia dintre reactanţi este de 6 : 1 propilenă — oxigen din aer. În plus, se adaugă vapori de apă pentru a aduce concentraţia oxigenului în amestecul de gaze la 8%. *Randamentul* în acroleină faţă de propilena utilizată este de 85%. După separarea acroleinei din produsele de reacţie prin absorbţie în apă şi distilare, ea este oxidată cu ajutorul apei oxigenate la gliceraldehidă şi apoi hidrogenată la glicerină. Drept catalizator pentru oxidarea acroleinei la gliceraldehidă se foloseşte tetraoxidul de osmiu care asigură un randament de oxidare de 78%.

O altă cale ce se profilează ca industrializabilă pentru obţinerea glicerinei de sinteză este reacţia dintre alcoolul izopropilic şi acroleină pentru a forma alcool alilic şi acetonă, alcoolul alilic putînd fi trecut în glicerină fie pe calea descrisă la procedeul (*c*) descris anterior, fie direct prin oxidare cu apă oxigenată în prezenţa unui acid sulfonic organic drept catalizator.

Utilizări: Peste 30% din întreaga producţie de glicerină este folosită la fabricarea răşinilor alchidice, circa 12% în industria explozivilor minieri, o cantitate asemănătoare în producţia tutunului, circa 10% în industria cosmetică şi farmaceutică, 11% în industria celofanului şi restul de 25% în diverse alte utilizări (ca anticongelant, ca umectant etc.).

Pînă înaintea celui de-al doilea război mondial, unica sursă de glicerină o constituiau apele rămase de la fabricarea săpunului, costul glicerinei fiind în acest caz determinat practic de costurile concentrării şi purificării acestor ape. Necesităţile mari de glicerină pentru explozivi din timpul războiului şi de după război pentru răşinile alchidice a căror producţie a fost într-o continuă creştere pe de o parte, şi tendinţa de a înlocui săpunul fabricat din grăsimi naturale, cu detergenţi sintetici şi cu săpun obţinut din acizi graşi sintetici rezultaţi prin oxidarea parafinei, pe de altă parte, a determinat găsirea unor noi căi pentru obţinerea glicerinei. Numai că, acestea trebuiau de la început să folosească asemenea materii prime şi cu un asemenea randament încît să ducă la un preţ de cost care să nu fie mai mare decît al glicerinei rezultate ca deşeu la fabricarea săpunurilor şi la care, aşa cum am văzut, costurile de fabricaţie se reduc practic numai la concentrarea şi purificarea soluţiilor de glicerină şi nu la obţinerea glicerinei însăşi. Şi din acest punct de vedere nu a fost nici uşor şi nici comod a găsi procedee industriale care să aibă o eficienţă economică. Un exemplu în acest sens

îl constituie procedeul de fermentație descris anterior, care nu a putut rezista datorită cheltuielilor provocate de purificarea glicerinei, deși investițiile necesare unor asemenea instalații nu depășesc jumătate din investițiile unei instalații de sinteză de capacitate egală. Pentru obținerea glicerinei pe cale de sinteză petrochimia a oferit materia primă cea mai ieftină, propilena, care a permis creșterea producției de glicerină în proporții corespunzătoare cerințelor, fără ca prețul acesteia să fie afectat și, cu toate că într-o serie de domenii glicerina a căpătat în ultimul timp alți concurenți, cum ar fi etilenglicolul în produsele anticongelante, pentaeritrita în fabricarea rășinilor alchidice și sorbitolul ca umectant, cerințele de glicerină sînt într-o continuă creștere, fapt pentru care, în paralel cu producția crescîndă a înlocuitorilor ei, apar în întreaga lume, an de an, noi instalații pentru obținerea glicerinei pe cale sintetică.

Capacitățile uzuale de producție pentru obținerea glicerinei sintetice variază între 10 și 25 000 t/an, costul unei instalații de circa 17 000 t/an fiind apreciat la 22 milioane ruble.

Dintre procesele de sinteză ale glicerinei, cel care pornește de la etilenă prin clorură de alil este în momentul de față cel mai răspîndit, datorită pe de o parte randamentelor bune realizate în instalațiile industriale, iar pe de altă parte faptului că clorura de alil obținută ca intermediar poate fi folosită și la fabricarea alcoolului alilic, a cărui importanță, în industria de sinteză-organică modernă, nu este de neglijat. Procedeul de obținere a glicerinei din propilenă prin acroleină este foarte nou, instalațiile construite conform acestuia în ultimii ani sînt abia la început, iar datele de literatură publicate pînă acum în legătură cu acesta sînt prea limitate pentru a se putea face o comparație între cele două căi de sinteză.

82. HEXAMETILENTETRAMINA

$(CH_2)_6N_4$

Se obține prin tratarea unei soluții de aldehidă formică de 20—37% concentrație și lipsită de metanol sub agitare continuă, cu amoniac gaz în proporție molară de 3 : 2 formaldehidă-amoniac, la temperaturi variind între 20 și 30°C. După ce amoniacul a fost introdus într-un mic exces, masa de reacție este trecută într-un evaporator cu vid, în care soluția este concentrată pînă cînd cea mai mare parte din apă este eliminată și hexametilentetramina cristalizează. Cristalele sînt centrifugate, spălate cu apă și uscate pentru a obține o hexametilentetramină tehnică. Apele mume și apele de spălare sînt recircuitate pentru a recupera hexametilentetramina dizolvată. Pentru obținerea unui produs farmaceutic, produsul tehnic se recristalizează din alcool sau se precipită din soluția apoasă prin saturare cu amoniac. *Randamentul* în produs pur este de 90—95% față de formaldehida întrebuințată.

Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de hexametilentetramină sînt:

Formaldehidă (37%)	3 250 kg
Amoniac (100%)	500 kg

Utilizări: Peste 80% din întreaga producție de hexametilentetramină este folosită în fabricarea rășinilor sintetice, și în special a celor de tipul fenol-formaldehidice, restul de 20% fiind folosită în industria farmaceutică.

Capacitățile uzuale de producție variază între 1 000 și 5 000 t/an, costul unei instalații fiind în medie de circa 3 000 000 ruble pentru o mie tone an capacitate. Instalațiile pentru fabricarea hexametilentetraminei sînt în general secții auxiliare, amplasate în preajma instalațiilor pentru obținerea formaldehidei pe care o valorifică pe loc în cadrul complexelor petrochimice.

83. HEXACLORCICLOHEXANUL

$C_6H_6Cl_6$

Se obține prin adiția clorului la benzen în prezența luminii actinice, în proces continuu, la presiuni ceva mai ridicate decît presiunea atmosferică și la temperaturi variind între 20 și 60°C. Concentrația în hexaclorciclohexan din reactor în medie de 12—15% este controlată continuu pentru a preveni precipitarea izomerilor mai puțin solubili. Produsele de reacție sînt supuse unei distilări pentru recuperarea benzenului nereacționat care este apoi reciclat. Hexaclorciclohexanul brut astfel rezultat este supus unei cristalizări la 35—40°C prin care se separă o mare parte de izomerii α și β. După filtrare, filtratul este antrenat cu vapori, iar produsul rezultat este captat în forme metalice răcite. Rezultă în acest mod un hexaclorciclohexan cu circa 24% izomer γ care este livrat ca atare ca insecticid. Pentru obținerea unui produs cu o concentrație de 99% izomer γ (lindan) sînt necesare cristalizări suplimentare.

Randamentul de clorurare al benzenului la hexaclorciclohexan brut în prezența luminii actinice este de 95%.

Consumurile specifice pentru o tonă de hexaclorciclohexan cu un conținut în izomer γ de 24% sînt următoarele:

Benzen	460 kg
Clor	1 350 kg

În paralel, rezultă ca deșeuri o tonă din ceilalți izomeri care nu au o activitate insecticidă suficientă pentru a putea fi luați în considerație.

Utilizări: Din cei 16 izomeri posibili ai hexaclorciclohexanului, nu au fost izolați decît 5 (α, β, γ, δ și ε), iar dintre aceștia izomerul cu o mare activitate insecticită este numai izomerul γ. Deși proprietățile insecticide ale acestui produs au fost descoperite abia în anul 1940, hexaclorciclohexanul, datorită importantelor avantaje economice, rezultate din salvarea recoltelor, este astăzi un produs care se fabrică pe plan mondial în cantități de ordinul zecilor de mii de tone, și care împreună cu D.D.T.-ul deține întîietatea pe lista insecticidelor de mare eficacitate.

Costul unei instalații cu o capacitate de producție zilnică de 5 tone hexaclorciclohexan, cu un conținut mediu de 25% izomer γ, este apreciat la 1 milion ruble, excluzînd costul clădirilor aferente.

84. HIDRAZINA N_2H_4

a) Se obține prin reacția dintre amoniac și hipoclorit de sodiu, urmată de separarea hidrazinei de excesul de amoniac nereacționat și de alte produse secundare. Procesul decurge într-un reactor special construit, în care se folosește un exces de soluție de amoniac de 10—20 moli, randamentul optim obținîndu-se în diluții mari care împiedică reacțiile secundare. Gazele reziduale rezultate din reacție sînt trecute printr-un scruber în contracurent de apă, pentru recuperarea amoniacului, iar azotul rezultat este, de asemenea, recuperat și folosit la manipularea hidrazinei, întrucît vaporii de hidrazină conținînd mai mult de 60% N_2H_4 se pot aprinde chiar în prezența unor cantități extrem de mici de aer. Reacțiile secundare sînt controlate cu atenție și împiedicate în mare măsură prin adăugarea în reacție a unor mici cantități de gelatină, care deține rolul de inhibitor pentru impuritățile mecanice.

După terminarea reacției, masa de reacție este trimisă din reactor în mod continuu într-o coloană de distilare, pentru vaporizarea excesului de amoniac care este captat și reutilizat, iar soluția apoasă ce rămîne la baza coloanei și conține 1—2% hidrazină și circa 10% clorură de sodiu este trimisă la un evaporator unde sarea este separată în mod continuu. Hidrazina se separă sub formă de vapori în concentrație de circa 3% și se supune apoi unei fracționări din care se obține hidratul de hidrazină cu 54—64% hidrazină.

Continuare în nr. 9

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj 1, telefon 13.07.30.

COMITETUL DE REDACȚIE

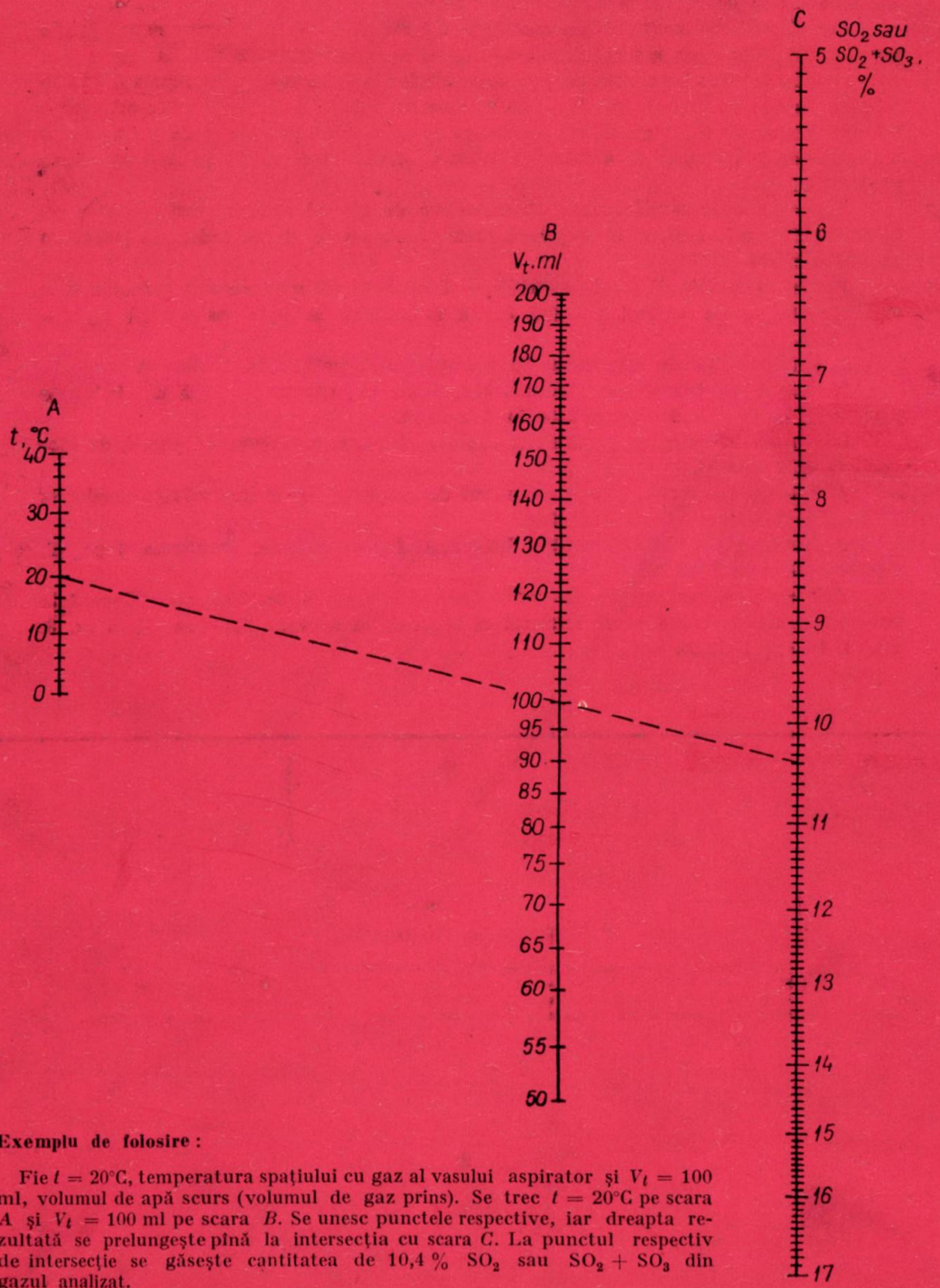
Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **N. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ a Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 13.57.28. și 13.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară, precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070134 B.R.P.R. Filiala I.V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomograma

pentru determinarea conținutului de SO_2 sau $SO_2 + SO_3$ din gazele de prăjire a piritei sau de ardere a sulfului, analizate prin metoda Reich



Exemplu de folosire:

Fie $t = 20°C$, temperatura spațiului cu gaz al vasului aspirator și $V_t = 100$ ml, volumul de apă scurs (volumul de gaz prins). Se trec $t = 20°C$ pe scara *A* și $V_t = 100$ ml pe scara *B*. Se unesc punctele respective, iar dreapta rezultată se prelungește pînă la intersecția cu scara *C*. La punctul respectiv de intersecție se găsește cantitatea de 10,4 % SO_2 sau $SO_2 + SO_3$ din gazul analizat.

C. 711. Intreprinderea Poligrafică Nr. 3 – București

Lei 5